ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

современные проблемы

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

современные проблемы

Под общей редакцией
академика Я. М. КОЛОТЫРКИНА



МОСКВА
«ХИМИЯ» 1980

УДК 541.1"313"(047)

Физическая химия. Современные проблемы.— Под ред. акад. Я. М. Колотыркина.— М.: Химия, 1980.— 288 с., ил.

В книге помещены обзоры, подводящие итоги и формулирующие перспективы развития ряда актуальных разделов современной физической химии.

Особое внимание уделено проблемам, рождающимся на стыке уже установившихся направлений, в том числе магнитным взаимодействиям в химических реакциях, применению импульсного радиолиза в органической химии, лазерам на основе органических соединений.

Новое направление в кинетике химических реакций — динамика элементарных процессов — представлено обзором, посвященным расчетам сечений элементарных реакций. Фундаментальное явление — перенос электрона — рассмотрено на примере закономерностей и особенностей реакции электрохимического выделения водорода. Освещены также вопросы ионной ассоциации и теоретические аспекты радиационной стойкости веществ.

Издание предназначено для химиков — научных работников и специалистов химической промышленности, а также для преподавателей вузов и аспирантов.

288 с., 41 табл., 49 рис., 831 литературная ссылка.

$Ф\frac{20503-009}{050(01)-80}$ 9.80.1805000000.

СОДЕРЖАНИЕ

ПРЕДИСЛОВИЕ

У Вас в руках новая книга. На первый взгляд может показаться, что это сборник разрозненных статей. Не спешите с таким заключением. Перед Вами начало систематического обзорного издания, посвященного состоянию и успехам современной физической химии.

Физическая химия относится к тем областям науки, которые на протяжении последнего столетия развивались особенно быстрыми темпами. В самостоятельные крупные разделы сформировались химическая термодинамика, химическая кинетика, катализ, квантовая химия, кристаллохимия, химия дисперсных систем и поверхностных явлений, электрохимия, фотохимия, радиационная химия и т. д. Эти и некоторые другие области физической химии благодаря их завершенности часто рассматривают как самостоятельные научные дисциплины.

Однако интенсивное развитие этих разделов, сопровождающееся их дифференциацией и все более узкой специализацией, порою приводит к утрате целостного взгляда на физическую химию. Между тем, вне этой общности трудно, а часто и невозможно понять явления, для исследования которых необходимо использовать методы и подходы самых различных физико-химических дисциплин. А ведь изучение именно этих «пограничных» явлений оказывается, как правило, особенно перспективным и приводит к открытиям фундаментальной важности.

Главная мысль, лежащая в основе настоящего издания, — интеграция физической химии, иными словами, восстановление ее целостности, разрушение той мнимой стены, которая воздвигается между различными ее разделами из-за бурного роста и узкой специализации. Естественно, что такая интеграция желательна и в любой другой науке. Что же касается физической химии, то она неизмеримо выиграет от интеграции не только сама по себе. Выиграют в целом вся современная химия и химическая технология, базирующиеся на физической химии как на подлинном теоретическом фундаменте.

В самом деле, ни один направленный синтез — органический или неорганический, лабораторный или промышленный — нельзя осуществить, не зная структуры и свойств реагирующих веществ, термодинамики, кинетики и механизма происходящих процессов. Рациональное разделение смесей или тонкая очистка веществ тоже немыслимы без изучения физико-химических основ соответствующих процессов. Конструирование и оптимизация промышленных реакторов и сложных химико-технологических схем также базируются на успехах физико-химической науки.

В сущности, не только в современной химии, но и во всем естествознании нет ни одного раздела, прогресс которого не был бы связан с использованием физико-химических методов и подходов. На фундаменте физической химии строят свои успехи как традиционные химические дисциплины — неорганическая, органическая, аналитическая, так и соседние научные области — геохимия, космохимия, биохимия, молекулярная биология и т. д.

Издание «Физическая химия. Современные проблемы» отразит достижения этой науки по всем ее ведущим направлениям как в СССР, так и за рубежом. Оно призвано помогать формированию аргументированного мнения о перспективности и актуальности тех или иных ее направлений, или шире — формированию научной политики в области физической химии.

В последовательных книгах серии обзоры по отдельным проблемам будут даны не «от случая к случаю», а систематически, в соответствии с самой структурой физической химии, т. е. с учетом всего ее поля деятельности, внутренней рубрикации и пограничных связей. Предполагается, что большинство ее разделов удастся представить хотя бы одним обзором уже в первых книгах. Предполагается также периодически, через несколько лет, повторять обзоры на отдельные темы, в зависимости от интенсивности проводимых в той или иной области исследований. Таким образом, книги серийного издания, взятые за ряд лет, выстроят своего рода энциклопедию физической химии. А ежегодное обновление сделает эту своеобразную энциклопедию гибкой во времени, не устаревающей в процессе развития науки.

Какие же направления представлены в данной книге серийного издания?

К полному пересмотру взгляда на роль магнитных явлений в химии привели открытия таких эффектов, как химическая поляризация ядер, химическая поляризация электронов, магнитный изотопный эффект, влияние магнитного поля на химические процессы, радиоизучение химических реакций. Эта новая нетрадиционная область обогатила идеями и результатами как теоретическую, так и прикладную химию.

Исследования быстрых процессов — в ударных волнах, пламенах и низкотемпературной плазме, реакций, индуцируемых лазерным излучением и др. — показали неприменимость аррениусовской кинетики для их описания. Возникло новое направление кинетики химических реакций — динамика элементарных процессов. В теоретических исследованиях оно успешно проявилось в статистических подходах к расчету сечения элементарных реакций.

К числу наиболее фундаментальных проблем физической химии относится перенос электрона, в частности, через границу раздела раствор электролита — металл. Поэтому вполне понятно стремление на квантовохимическом уровне объяснить закономерности и особенности реакций электрохимического выделения водорода.

Читатель, несомненно, заметит, что в ряде публикуемых обзо-

ров объектами физико-химических исследований являются органические соединения. Сближение и взаимное проникновение этих двух еще недавно казавшихся столь далекими друг от друга дисциплин — характерная особенность химии наших дней.

Применение физико-химических методов внесло неоценимый вклад в установление тонких деталей строения сложных органических соединений и их реакционной способности, в познание элементарного механизма органических реакций. Как показано в одном из обзоров, мощный физико-химический метод — импульсный радиолиз — дает весьма ценную информацию о свойствах короткоживущих частиц, возникающих в промежуточных стадиях органических реакций. Как показано в другом обзоре, методы фотоионизации молекул, фотоэлектронной спектроскопии, фотодиссоциации ионов позволяют получать сведения об электронной структуре молекул и поведении образующихся ионов. И еще один аспект совместных усилий физико-химиков и органиков: более глубокое понимание проблемы ионной ассоциации, в частности, состояния металлорганических соединений в растворах.

С другой стороны, практически неограниченное разнообразие органических молекул расширяет возможности самой физической химии. В частности, органические соединения заняли особое место в арсенале активных сред, которыми располагает квантовая электроника. Как показано в одном из обзоров, использование органических соединений обеспечивает получение лазерного излучения в очень широком диапазоне спектра и в ряде случаев — с плавной перестройкой частоты излучения.

Каждому обзору в книгах нового издания предшествует сравнительно популярная аннотация, определяющая место данной проблемы в более широкой области науки и техники. Читая такую аннотацию, химик любой специальности, даже далекой от данной проблемы, сможет найти в обзоре пересечения с собственными интересами. После каждой статьи помещен реферат на английском языке, который будет полезен иностранному читателю.

Мы надеемся (и для этого, на наш взгляд, имеются все основания), что новое издание окажется полезным не только специалистам физико-химикам, для которых оно в первую очередь и предназначено, но и «чистым» химикам-органикам, неорганикам, аналитикам, а также физикам и биохимикам, и вообще любым серьезным и вдумчивым исследователям, стремящимся расширить свой научный кругозор.

Академик Я. М. КОЛОТЫРКИН

УДК 541.67:538.6

1. МАГНИТНЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЯХ

А. Л. Бучаченко

Институт химической физики АН СССР

Химия как наука о превращениях вещества традиционно имела дело с энергией. Именно с энергией связаны почти все основные понятия и определения в самых разнообразных разделах химии — активация, тепловой эффект, конформационные переходы, реакционная способность, ван-дер-ваальсовы радиусы атомов, окислительно-восстановительные потенциалы и т. д. Направления и скорости химических преобразований молекул также определяются их энергией.

Главный вклад в химическую энергетику вносит электрическое взаимодействие электронов и ядер, вклад магнитных взаимодействий, как правило, пренебрежимо мал. Так, магнитная энергия диамагнитного вещества в магнитном поле напряженностью 1 А/м составляет $10^{-5} \div 10^{-6}$ Дж/моль, т. е. ничтожно мала в сравнении с тепловой энергией; в этом — причина традиционного скептицизма по отношению к роли магнитных взаимодействий в химических реакциях.

Однако этот скептицизм несостоятелен. Кроме энергии есть другая величина, имеющая для химии фундаментальное значение — механический угловой момент количества движения (спин) электронов и ядер реагирующих частиц. Энергия и спин — две фундаментальные физические характеристики, которые управляют химической реакцией: разрешают или запрещают ее. Любая частица, обладающая спином, имеет магнитный момент, величина и направление которого однозначно связаны с величиной и направлением спина. Электроны и ядра, обладающие спином, имеют также магнитный момент и становятся элементарными магнитиками, поведение некоторых чувствительно к магнитным взаимодействиям. И хотя их вклад в энергетику пренебрежимо мал, они управляют спином электронов и ядер и потому оказывают сильное влияние на химические реакции.

Поведение спина в химических реакциях привлекло большое внимание в последние годы в связи с открытием замечательных явлений — магнитных эффектов. К ним относятся химическая поляризация ядер и электронов, магнитный изотопный эффект, влияние магнитного поля на химические реакции и, наконец, радиоизлучение химических реакций. Эти открытия привели к пол-

ной переоценке традиционных нигилистических взглядов на роль и значение магнитных взаимодействий в химии. В результате такой эволюции идей, а точнее, их революционного пересмотра появилась и оформилась область физической химии, исследующая поведение спина и роль магнитных взаимодействий в химических реакциях.

В обзоре даны основные идеи и итоги развития этой новой области, ее состояние и перспективы, обсуждены поведение электронного и ядерного спина в химических реакциях, условия несохранения спина и их следствия — магнитные эффекты.

Химическая поляризация ядер (ХПЯ) — это явление неравновесной ориентации ядер в продуктах химических реакций. Оно проявляется в спектрах ядерного магнитного резонанса молекул, образующихся в ходе реакции, как аномально сильное поглощение или излучение. Первый случай соответствует положительной поляризации ядер, второй — отрицательной. Разработаны физические механизмы ориентации ядер и теория ХПЯ, а также применение этого явления для установления механизмов химических реакций. ХПЯ — новый метод детектирования радикалов и радикальных стадий, превосходящий по чувствительности метод электронного парамагнитного резонанса; он позволяет устанавливать происхождение радикалов и молекул, идентифицировать элементарные стадии их образования, оценивать конкуренцию радикального и нерадикального путей реакции, определять времена жизни радикалов и их магнитные характеристики.

Химическая поляризация электронов (ХПЭ) — явление неравновесной ориентации электронов в радикалах, образующихся в химических реакциях. Оно проявляется в спектрах электронного парамагнитного резонанса радикалов как аномально сильное поглощение или излучение. Как и в ХПЯ, первый случай соответствует положительной поляризации электронов, второй — отрицательной. Физика этого явления и его химические применения открывают новые перспективы в теоретической химии.

Магнитный изотопный эффект — зависимость скорости радикальных реакций от магнитного момента и спина ядер реагирующих радикалов. Это новый тип изотопических явлений, на основе которого сформулирован принцип обогащения магнитных изотопов в химических реакциях и создан мощный метод исследования механизмов химических и биохимических процессов. Открытие изотопного эффекта, в основе которого лежат различия в магнитных свойствах ядер, имеет также принципиальное значение в космохимии и геологии.

Открыты физические механизмы и создана теория влияния магнитного поля на химические реакции с участием радикалов и триплетных молекул; предсказания теории подтверждаются экспериментальными результатами. С позиций современных физических идей и теории магнитных эффектов по-новому ставятся проблемы магнитобиологии и магнитомедицины.

Радикальные химические реакции привели к новым, неизвестным ранее, физическим механизмам магнитной поляризации ядер. Эти механизмы настолько эффективны, что позволяют создавать отрицательную поляризацию ядер, близкую к предельной и превышающую равновесную (больцмановскую поляризацию в 10^5—10^6 раз. Избыточная магнитная энергия отрицательно поляризованных ядер может релаксировать в тепловую энергию решетки, но при определенных условиях ее можно заставить излучаться. Явление стимулированного когерентного радиочастотного излучения системы отрицательно ориентированных ядер — недавно открытое радиофизическое свойство химических реакций. Оно позволяет рассматривать химическую реакцию как своеобразную «молекулярную радиостанцию» и открывает пути к химическим квантовым генераторам радиочастотного диапазона. Впервые физически реальной стала возможность радиопередачи и радиоприема на химическом, молекулярном уровне и можно говорить о появлении новой области науки — химической квантовой радиофизики.

СОДЕРЖАНИЕ

1.1. СПИН, СПИНОВЫЕ СОСТОЯНИЯ И МАГНИТНЫЙ МОМЕНТ

Представление о том, что спин частицы — это механический угловой момент вращения ее вокруг собственной оси, очень удобно и наглядно, но ошибочно. Если принять, что электрон — вращающийся шар, и из его спина рассчитать линейную скорость точек на поверхности шара, то она во много раз будет превосходить скорость света, а это, конечно, неверно. Тем не менее модель вращающегося электрона (или ядра) можно для наглядности использовать, не забывая о ее условности.

В отличие от спина макроскопических тел, который может быть любым, спин микрочастиц принимает лишь избранные, дискретные значения. Спин электрона $\boldsymbol{S}$ равен

$$\boldsymbol{S}=\hbar\sqrt{s(s+1)}$$

где s — спиновое квантовое число; $s={}^1/_2$.

Ядро имеет спин

$$\boldsymbol{J}=\hbar\sqrt{I(I+1)}$$

где I — спиновое квантовое число ядра; для протона, нейтрона, ядер ^{13}C, ^{15}N, ^{31}P $I={}^1/_2$, для D, ^{14}N $I=1$, для ядра ^{17}O $I={}^5/_2$, для ядер ^{12}C, ^{16}O $I=0$ и т. д.*.

Проекция спина на выделенное направление z (которым, как мы увидим позже, является направление внешнего магнитного поля) также имеет дискретные значения. Для электрона

$$S_z=\hbar m$$

где $m=\pm{}^1/_2$. Ясно, что спин $\boldsymbol{S}$ и его проекция S_z не равны, т. е. спин никогда не направлен вдоль внешнего поля, а составляет с ним угол α такой, что $\cos\alpha=S_z/\boldsymbol{S}$. Отсюда следует, что спин прецессирует вокруг направления внешнего поля подобно тому, как прецессирует ось вращающегося волчка вокруг вертикали, образуя конус вращения.

Два значения $m=\pm{}^1/_2$ соответствуют двум возможным ориентациям проекции электронного спина — вдоль магнитного поля и против него. Другими словами, одному значению спина $\boldsymbol{S}$ соответствуют два спиновых состояния, различающихся проекциями спина на направление поля. Число спиновых состояний называют спиновой мультиплетностью; она определяется величиной $2s+1$, где s — спиновое квантовое число (которое часто называют просто спином, см. примечание*). Для электрона $s={}^1/_2$ и спиновая мультиплетность равна двум, т. е. равна числу проекций спина на направление внешнего поля.

Проекция ядерного спина на направление внешнего поля также принимает дискретные значения

$$J_z=\hbar m_I$$

где $m_I=0,\ \pm1,\ \pm2, \ldots, \pm(I-1),\ \pm I$, т. е. для ядра со спином $\boldsymbol{J}$ и спиновым квантовым числом I число разрешенных проекций спина равно $2I+1$; эта величина есть ядерно-спиновая мультиплетность, т. е. число ядерно-спиновых состояний.

Для протона $I={}^1/_2$ и ядерно-спиновая мультиплетность равна двум, для ядра ^{14}N — трем, для ядра ^{17}O — шести и т. д. Как и для электрона, $J_z\neq\boldsymbol{J}$ и спин ядра прецессирует вокруг направления магнитного поля.

* Часто спином называют спиновое квантовое число, а не сам спин. Например, говорят, что спин электрона равен ${}^1/_2$; в действительности речь идет о спиновом квантовом числе $s={}^1/_2$, а сам спин равен $\hbar\sqrt{s(s+1)}=\hbar\sqrt{3}/2$. То же самое относится и к ядерным спинам.

Спины, как векторные величины, могут складываться в векторную сумму. В диамагнитных молекулах число электронов четное, электронные спины ориентированы взаимно противоположно, так что полный (суммарный) электронный спин равен нулю; проекция его также равна нулю. Другими словами, молекула имеет лишь одно спиновое состояние, т. е. спиновая мультиплетность равна единице; это состояние называют синглетным и обозначают S.

В радикалах имеется один электрон с некомпенсированным спином. Как мы установили выше, электрон может находиться в двух спиновых состояниях, следовательно, радикал тоже имеет два спиновых состояния; спиновая мультиплетность радикала равна двум, а для простоты говорят, что радикал находится в дублетном состоянии (D).

Молекула кислорода и многие возбужденные молекулы имеют электронный спин $\boldsymbol{S}=\hbar\sqrt{s(s+1)}$, где спиновое квантовое число $s=1$; как отмечено выше (см. примечание, с. 10), считают, что спин таких молекул равен единице. Спиновая мультиплетность равна трем, т. е. спин ориентируется относительно внешнего поля тремя способами с проекциями $\hbar m$, где $m=+1$, 0 и -1. В этом случае говорят, что электронное спиновое состояние таких молекул триплетное (T). Для частицы с электронным спином ${}^3/_2$ спиновая мультиплетность равна 4, т. е. спиновое состояние ее — квадруплетное.

Суммарный спин двух радикалов может быть равен единице, т. е. спиновое состояние радикальной пары может быть синглетным или триплетным. Суммарный спин молекулы кислорода и радикала ($T+D$) равен либо ${}^1/_2$, либо ${}^3/_2$, т. е. пара может быть в дублетном или в квадруплетном состояниях. Правило сложения спинов легко обобщить на спиновые состояния любых частиц (примеры будут даны позже).

И электрон, и ядра, обладая спином, имеют и магнитный момент, величина и направление которого однозначно связаны с величиной и направлением спина. Магнитный момент электрона

$$\mu_e=-g\,(\beta/\hbar)\,\boldsymbol{S}$$

где β — элементарный «квант» магнетизма, магнетон Бора; величина g есть g-фактор электрона, или гиромагнитное отношение, т. е. отношение магнитного момента электрона к механическому.

Для свободного электрона $g=2$ (или более точно, с учетом релятивистской поправки, $g=2{,}0023$). В радикалах благодаря анизотропии электронной оболочки кроме собственного спина электрона имеется примесь углового орбитального момента электрона. Поэтому наряду с чисто спиновым магнетизмом появляется примесь орбитального магнетизма и g-фактор радикалов отличается от двух и обычно лежит в интервале 1,9—2,2; у парамагнитных ионов металлов эти отклонения еще больше.

Проекции магнитного момента электрона μ_{ez} на направление магнитного поля имеют, как и сам спин, дискретные значения

$$\mu_{ez} = -g\,(\beta/\hbar)\,S_z = -g\beta m$$

где $m = \pm 1/2$. Эти проекции соответствуют двум ориентациям электронного спина (и магнитного момента) — по полю и против поля.

Спину ядра соответствует магнитный момент ядра μ_n:

$$\mu_n = g_n\,(\beta_n/\hbar)\,J$$

где β_n — ядерный магнетон Бора — «квант» ядерного магнетизма; g_n — g-фактор ядра, величина и знак которого характерны для каждого ядра и определяются внутренней нуклонной структурой ядра.

Проекции магнитного момента ядра (как и проекция его спина) имеют дискретные значения:

$$\mu_{nz} = g_n\,(\beta_n/\hbar)\,J_z = g_n\beta_n m_I$$

где $m_I = 0, \pm 1, \ldots, \pm I$ и определяет число ядерно-спиновых состояний.

Для протона $I = 1/2$, $m = \pm 1/2$ и магнитный момент протона в этих двух спиновых состояниях ориентирован по-разному — по полю и против поля.

Ясно, что и для электрона, и для ядер различным спиновым состояниям соответствуют разные проекции магнитного момента μ_{ez} и μ_{nz}; следовательно, магнитные энергии электрона и ядер $\mu_{ez}H$ и $\mu_{nz}H$ в магнитном поле H разные в различных спиновых состояниях. Магнитные энергии спиновых состояний называются зеемановскими энергетическими уровнями этих состояний. Напомним, что на регистрации переходов между электронными спиновыми состояниями (т. е. между электронными зеемановскими уровнями) основан метод электронного парамагнитного резонанса (ЭПР). Переходы между ядерно-спиновыми состояниями (и ядерными зеемановскими уровнями) фиксируются методом ядерного магнитного резонанса (ЯМР). Эти переходы сопровождаются изменением проекции спина и индуцируются переменными магнитными полями на частоте прецессии электронов или ядер. Переменные поля могут быть приложены извне (как в ЭПР или ЯМР), или создаваться молекулярным движением. Движение молекул окружающей среды (решетки) хаотично и создает случайные магнитные поля разных частот и амплитуд («белый шум»), однако всегда имеется компонента этого шума на частоте прецессии электрона или ядра, которая индуцирует переходы между спиновыми состояниями.

1.2. ПОВЕДЕНИЕ СПИНА В ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЯХ

В элементарных химических реакциях (т. е. в актах перегруппировки атомов и перестройки электронных оболочек, в актах рождения новых молекул и распада старых) и спины, и их проекции сохраняются неизменными. Сохранение спина означает, что элементарные реакции происходят настолько быстро (за время $10^{-13} \div 10^{-14}$ с), что случайные переменные поля, которые действуют на спины со стороны решетки в моменты реакции, не могут изменить спин за такие короткие мгновения.

Сохранение спина в элементарных реакциях имеет важное следствие: химические реакции, требующие изменения спина, строго запрещены. Например, при встрече двух радикалов их электронные спины либо складываются (суммарный спин в паре $S = 1$, триплетное состояние), либо вычитаются ($S = 0$, синглетное состояние). Если продукты рекомбинации (или диспропорционирования) радикалов диамагнитны, т. е. их спин равен нулю, то они могут образоваться только из синглетных пар; триплетные пары не реагируют. Однако за время жизни триплетной пары может произойти триплет-синглетный переход, который превращает ее в синглетную пару, способную реагировать. Здесь спиновый запрет выполняется строго: рекомбинация из триплетного состояния не происходит; реакция как бы останавливается на стадии образования триплетной пары и «выжидает» пока спин в такой паре изменится и реализуется новое, синглетное состояние, из которого реакция снова продолжится, рождая молекулы продуктов в синглетном состоянии.

Поскольку, однако, в конечном итоге получается, что триплетные пары все-таки рекомбинируют, можно условно считать: в реакции рекомбинации происходит изменение спина и частичное снятие спинового запрета. Такое представление часто используют при описании спиновых эффектов; мы его тоже будем употреблять, не забывая при этом о его условности.

Присоединению радикала к кислороду или к какой-либо другой триплетной молекуле (например, к возбужденному триплету ароматической молекулы или к триплетному карбену) предшествует образование пары, в которой спины могут либо складываться ($S = 3/2$, квартетное состояние), либо вычитаться ($S = 1/2$, дублетное состояние). Конечным продуктом реакции присоединения является радикал ($S = 1/2$, дублетное состояние), поэтому присоединение происходит только в дублетных парах; квартетные пары не реагируют. Однако за время жизни пары может произойти превращение квартетной пары в дублетную, в которой происходит реакция. И в этом случае (как и в предыдущем) можно условно считать, что квартет-дублетное превращение пары частично снимает запрет по спину.

Переносу электрона между анион-радикалом $A^{\bar{\cdot}}$ и Fe^{3+} по реакции

$$\underset{(S=1/2)}{A^{\bar{\cdot}}} + \underset{(S=5/2)}{Fe^{3+}} \longrightarrow \underset{(S=0)}{A} + \underset{(S=2)}{Fe^{2+}}$$

предшествует образование пары, в которой суммарный спин может быть 3 или 2; спиновая мультиплетность пары равна $2S+1$,

поэтому эти пары могут быть септетными или квинтетными. Конечное состояние (продукты реакции) имеет суммарный спин $S=2$, поэтому оно может образоваться только из квинтетных пар; септетные пары не реагируют. Однако септетная пара может превратиться в квинтетную, которая способна реагировать; т. е. септет-квинтетное превращение пары тоже снимет частично запрет по спину.

Для всех этих примеров характерно общее свойство: суммарный спин реагирующих частиц отличается от суммарного спина продуктов. Такие ситуации часто встречаются в реакциях с участием радикалов, триплетных молекул, ионов переменной валентности; наиболее характерны они для реакций $D+D$ (рекомбинация или диспропорционирование двух радикалов, каждый из которых находится в дублетном состоянии), $D+T$ (присоединение радикалов к триплетам, перенос электрона от ион-радикала к триплетной молекуле или триплетному иону и т. д.), $T+T$ (взаимодействие двух триплетных молекул, окисление триплетных карбенов молекулярным кислородом и т. д.). Возможны и более сложные случаи, подобные рассмотренному выше примеру реакции с участием иона железа. Сюда относятся не только химические реакции, но и некоторые физические процессы (тушение возбужденных триплетов радикалами, аннигиляция триплетов и др.).

Теперь сформулируем условия, которые необходимы для того, чтобы спин в химических реакциях не сохранялся.

1.3. УСЛОВИЯ НЕСОХРАНЕНИЯ СПИНА

Во-первых, реакции должно предшествовать некоторое состояние, в котором спин может изменяться; таким состоянием, как мы видели выше, является реагирующая пара.

Во-вторых, необходимо, чтобы в паре имелось несколько спиновых состояний, между которыми могут происходить переходы с изменением спина. Так, радикальная пара может быть в синглетном или триплетном состоянии; в паре $D+T$ имеется дублетное и квартетное состояние и т. д. Вообще пара должна обладать набором состояний с различной спиновой мультиплетностью; это возможно при условии, что суммарный спин исходного состояния (реагентов) и конечного (продуктов реакции) различается. Если спины исходного и конечного состояний совпадают, то пара, предшествующая реакции, будет иметь лишь одно спиновое состояние и спин в такой системе не изменяется. Например, в реакциях $D+S$ (передача атома водорода $R+HX \rightarrow RH+X$, электрона $A^{\overline{\cdot}}+B \rightarrow A+B^{\overline{\cdot}}$, и т. п.) и начальное, и конечное состояния имеют спин $S=1/2$; промежуточная пара также имеет лишь одно спиновое состояние с $S=1/2$, поэтому спин здесь строго сохраняется и спиновые эффекты отсутствуют.

В-третьих, необходимо, чтобы в паре существовали магнитные взаимодействия, которые могли бы изменить спин, т. е. могли бы

индуцировать переходы между состояниями с разной спиновой мультиплетностью (триплет — синглет, квартет — дублет и т. д.). Главными магнитными взаимодействиями, ответственными за частичное снятие спиновых запретов в химических реакциях, являются спин-орбитальное, дипольное взаимодействие между электронами, электронное зеемановское и сверхтонкое (электрон-ядерное); в дальнейшем мы увидим, к каким эффектам приводит каждое из этих взаимодействий.

В-четвертых, необходимо, чтобы пара существовала достаточное время для того, чтобы магнитные взаимодействия за время ее жизни успели индуцировать переходы между спиновыми состояниями и изменить спин. По порядку величины это время должно быть сравнимо с обратной величиной времени взаимодействия, индуцирующего спиновые переходы. Заметим, что изменить спин электрона или ядра в радикале или в молекуле можно совсем слабым магнитным взаимодействием, например, с помощью внешнего радиочастотного поля напряженностью H_1. Энергия его взаимодействия с электроном или ядром равна γH_1, где γ — гиромагнитное отношение для электрона или ядра. Для изменения спина требуется время порядка $(\gamma H_1)^{-1}$. Так, при $H_1=79{,}6$ А/м для электрона оно составляет $\sim 3\cdot 10^{-7}$ с, для протона $3\cdot 10^{-4}$ с; известно, что именно в таком изменении спинов состоит сущность явлений ЭПР и ЯМР.

Наконец, важное (но не необходимое) условие состоит в том, чтобы обменное взаимодействие между электронами партнеров пары было слабым или, по крайней мере, сравнимым с величиной магнитного взаимодействия, индуцирующего спиновые переходы в паре. Обменное взаимодействие (т. е. та часть электростатического взаимодействия, которая зависит от электронного спина) определяет уровни энергии спиновых состояний пары, т. е. расщепление между синглетом и триплетом, дублетом и квартетом, и т. д. Это условие означает, что спиновые состояния пары должны быть почти вырождены, во всяком случае расстояние между ними не должно сильно превосходить энергию магнитных взаимодействий. Если обменное взаимодействие намного превосходит магнитные взаимодействия, вероятность переходов между спиновыми состояниями пары резко уменьшается и запрет по спину становится более строгим; другими словами, сильное обменное взаимодействие «фиксирует» спины.

При выполнении этих условий спин в химических реакциях может изменяться; его изменение индуцирует магнитные эффекты. Рассмотрим теперь их происхождение.

1.4. ПРОИСХОЖДЕНИЕ МАГНИТНЫХ ЭФФЕКТОВ

Начнем с реакции $D+D$ (рекомбинация или диспропорционирование радикалов) по следующим причинам. Во-первых, в радикальных парах взаимодействие электронов каждого из радика-

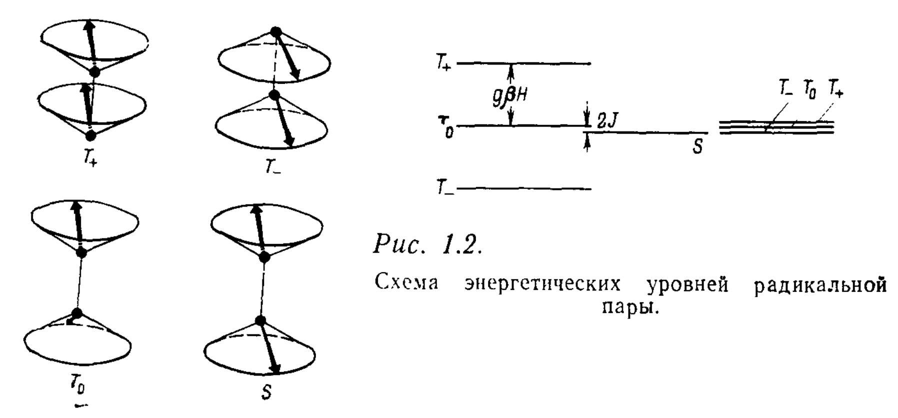


Рис. 1.2.

Схема энергетических уровней радикальной пары.

Рис. 1.1.

Схема ориентации электронных спинов в радикальной паре.

лов с электронами партнера мало, поэтому можно пренебречь спин-орбитальным и дипольным взаимодействием и ограничиться только зеемановским и сверхтонким; во-вторых, магнитные эффекты наиболее ярки именно в этих реакциях; в-третьих, химические реакции, в которых имеются элементарные стадии взаимодействия между радикалами, широко распространены, к ним относятся все радикальные и ион-радикальные процессы.

Чтобы понять происхождение магнитных эффектов в радикальных реакциях, достаточно рассмотреть простейшую радикальную пару ($R_{(1)}$, $R_{(2)}$), в которой один из радикалов, $R_{(1)}$, содержит лишь одно магнитное ядро (протон), а другой радикал не имеет магнитных ядер; зеемановская электронная энергия первого радикала в магнитном поле H равна $g_1\beta H$ (g_1 — g-фактор радикала $R_{(1)}$), второго радикала — $g_2\beta H$. Пусть в радикале $R_{(1)}$ имеется сверхтонкое взаимодействие неспаренного электрона с протоном, энергия которого равна am, где a — константа сверхтонкого взаимодействия (СТВ), m — проекция спина протона на направление внешнего магнитного поля.

Схема ориентации электронных спинов в радикальной паре показана на рис. 1.1: в триплетном состоянии суммарный спин $S = 1$ может ориентироваться тремя способами с проекциями его на направление внешнего магнитного поля +1, 0 и −1 (подсостояния T_+, T_0 и T_-); в синглетном состоянии $S=0$. Энергетические уровни S- и T-состояний пары показаны на рис. 1.2: в сильном поле уровни T_+, T_0 и T_- разделены зеемановской энергией $g\beta H$, а в слабом поле $g\beta H$ мало и уровни T_+, T_0 и T_- почти вырождены.

Обменная энергия, т. е. синглет-триплетное расщепление $2J$, в паре должна быть мала. Как было установлено в предыдущем разделе, это условие важно для эффективной триплет-синглетной

эволюции пары; позже будет показано, что в радикальных парах оно действительно выполняется.

Чтобы триплетная пара могла рекомбинировать, необходим ее переход в синглетное состояние. Другими словами, вероятность рекомбинации пропорциональна вероятности триплет-синглетного перехода. Эта вероятность, p_{T-S}, в свою очередь, пропорциональна квадрату матричного элемента, вычисленного со спиновыми функциями S- и T-состояний и спин-гамильтонианом $\mathcal{H}$:

$$p_{T-S} \sim |\langle T|\mathcal{H}|S\rangle|^2$$

Здесь спин-гамильтониан $\mathcal{H}$ включает энергию зеемановского, обменного и сверхтонкого взаимодействия:

$$\mathcal{H} = g_1\beta H S_1 + g_2\beta H S_2 - J(1/2 + 2S_1S_2) + aIS_1$$

где S_1 и S_2 — спины неспаренных электронов первого и второго радикалов пары; I — спин протона.

Не будем приводить деталей расчетов — они просты и даны в любом учебнике по квантовой механике или по ЭПР-спектроскопии (см., например, [1, 2]), приведем лишь результаты:

$$\langle T_0|\mathcal{H}|S\rangle = 1/2(\Delta g\beta H + am) \quad (1)$$

где $\Delta g = g_1 - g_2$, $m = \pm 1/2$ (для протона)

$$\langle T_+(-1/2)|\mathcal{H}|S(+1/2)\rangle = -(1/8)^{1/2}\,a \quad (2)$$

$$\langle T_-(+1/2)|\mathcal{H}|S(-1/2)\rangle = (1/8)^{1/2}\,a \quad (3)$$

Из (2) и (3) следует, что триплет-синглетные переходы из T_+- и T_--состояний разрешены лишь при наличии СТВ и обязательно сопровождаются переориентацией ядерного спина: переход $T_+ \rightarrow S$ сопровождается изменением спина ядра $-1/2 \rightarrow +1/2$, а переход $T_- \rightarrow S$ — изменением спина $+1/2 \rightarrow -1/2$. Таким образом, для переходов из $T_\pm$-состояний в S необходимо, чтобы электрон и ядро были связаны сверхтонким взаимодействием в единую электрон-ядерную систему, тогда изменение электронного спина компенсируется изменением ядерного спина.

Нетрудно обобщить уравнения (1)—(3) на радикальную пару с любым числом любых ядер. Спин-гамильтониан в этом случае будет расширенным:

$$\mathcal{H} = g_1\beta H S_1 + g_2\beta H S_2 - J(1/2 + 2S_1S_2) + \sum_i a_i S_1 I_i + \sum_j a_j S_2 I_j \quad (4)$$

где I_i — спин ядра i-того вида в первом радикале; I_j — спин ядра j-того вида во втором радикале; a_i и a_j — константы СТВ.

Тогда

$$\langle T_0|\mathcal{H}|S\rangle = 1/2\left(\Delta g\beta H + \sum_i a_i m_i^a - \sum_j a_j m_j^b\right) \quad (5)$$

где m_i^a — проекции ядерных спинов i-того вида в первом радикале; m_j^b — проекции ядерных спинов j-того вида во втором радикале.

Учитывая

$$\langle T_+,\ m_i-1\,|\,\mathcal{H}\,|\,S,\ m_i\rangle = -(1/8)^{1/2}\, a_i\, [I_i(I_i+1)-m_i(m_i-1)] \quad (6)$$

$$\langle T_-,\ m_i+1\,|\,\mathcal{H}\,|\,S,\ m_i\rangle = (1/8)^{1/2}\, a_i\, [I_i(I_i+1)-m_i(m_i+1)] \quad (7)$$

ясно, что $T_\pm$—S-переходы сопровождаются переориентацией ядерных спинов: при T_+—S-переходе ядерный спин повышается $(m_i-1\rightarrow m_i)$, а при T_-—S-переходе — понижается $(m_i+1\rightarrow m_i)$.

Из уравнений (1)—(3) и (5)—(7) вытекает, что вероятность триплет-синглетного перехода и, таким образом, вероятность рекомбинации в радикальной паре зависит от следующих факторов:

а) ориентации ядерных спинов, т. е. величин m_i^b и m_j^a;

б) энергии электрон-ядерного сверхтонкого взаимодействия a и, следовательно, магнитного момента ядра (поскольку $a = 8\pi/3\mu_e\mu_n|\psi(0)|^2$, где μ_e и μ_n — магнитные моменты электрона и ядра, $|\psi(0)|^2$ — плотность электронного спина в точке ядра);

в) разности зеемановских энергий электронов $\Delta g\beta H$, т. е. напряженности внешнего магнитного поля H. Эти зависимости и составляют физический смысл и содержание магнитных эффектов в химических реакциях.

Уравнения (1)—(3) и (5)—(7) получены в рамках элементарной квантовой механики, однако они имеют и классические аналогии. Например, классический аналог уравнения (1) можно получить на основании следующих простых и наглядных физических соображений. Частота прецессии первого электрона (на радикале $R_{(1)}$) равна $^1/_2(g_1\beta H+{^1/_2}a)$, если $m=+^1/_2$ и $^1/_2(g_1\beta H-{^1/_2}a)$, если $m=-^1/_2$; частота прецессии второго электрона (на радикале $R_{(2)}$) $g_2\beta H$. Разность частот прецессии равна $^1/_2(\Delta g\beta H+{^1/_2}a)$ для пары с $m=+^1/_2$ (протон ориентирован по полю) и $^1/_2(\Delta g\beta H-{^1/_2}a)$ для пары с $m=-^1/_2$ (протон ориентирован против поля).

Для того чтобы произошел T_0—S-переход, необходимо развернуть спины на 180° (рис. 1.1); это происходит при условии

$$^1/_2(\Delta g\beta H+{^1/_2}a)\,t_{+1/2}=\pi\ (m=+1/2)$$

$$^1/_2(\Delta g\beta H-{^1/_2}a)\,t_{-1/2}=\pi\ (m=-1/2)$$

где $t_{+1/2}$ и $t_{-1/2}$—времена разворота спинов на 180° (т. е. время T_0—S-перехода) для пар с $m=+^1/_2$ и $m=-^1/_2$ соответственно.

Ясно, что скорость перехода пропорциональна $\Delta g\beta H$ и зависит от напряженности поля и ориентации ядерных спинов. Характеристическое время T_0—S-эволюции пары $t_{T_0-S}\approx(\Delta g\beta H+am)^{-1}$; для обычных значений g-факторов и констант СТВ это время составляет $10^{-9}\div10^{-8}$ с.

На рис. 1.2 — энергетические уровни пары при больших расстояниях между радикалами; в принципе поведение уровней зависит от расстояния (рис. 1.3). Можно полагать, что в области квазипересечения уровней S и T_-, где $2J\approx g\beta H$, возможно изменение спина. Однако и экспериментальные результаты, и теорети-

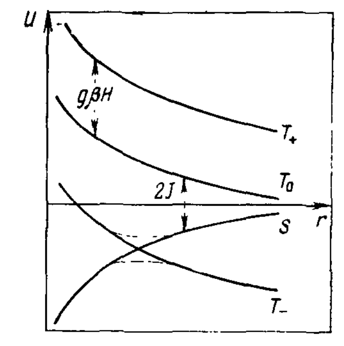


Рис. 1.3.

Зависимость энергии спиновых состояний пары от межрадикального расстояния. Сплошные линии изображают неадиабатический путь рекомбинации пары (или диссоциации молекулы) с сохранением спина, пунктир — адиабатический путь с изменением спина.

ческий анализ убедительно показывают, что в этой области спин сохраняется (см. [3], гл. 11); это означает, что движение системы вдоль координаты реакции (рекомбинации пары или диссоциации молекулы) происходит быстро, неадиабатически. Другими словами, в этой области не выполняются условия, сформулированные в разд. 1.2, и эффекты адиабатичности несущественны для снятия спиновых запретов и для магнитных эффектов.

1.5. КОЛИЧЕСТВЕННАЯ ТЕОРИЯ МАГНИТНЫХ ЭФФЕКТОВ

Скорость триплет-синглетных переходов в паре и, следовательно, вероятность рекомбинации пары зависит от ориентации ядерных спинов m_i^a, m_j^b [см. уравнения (1)—(7)]. По этой причине вероятность рождения молекулы из пары зависит от ядерно-спинового состояния пары $(m^a,\ m_j^b)$. Обозначим эту вероятность P_{ab}, где индексы a и b будут определять ядерно-спиновое состояние радикалов a и b в паре.

Вероятность рождения молекулы из триплетной пары в ядерно-спиновом состоянии ab является интегральной величиной от произведения трех вероятностей:

$$P_{ab}=\int_0^\infty \varepsilon\,|c_{S,ab}(t)|^2 f(t)\,dt \quad (8)$$

Здесь $|c_{S,ab}(t)|^2$ есть вероятность того, что пара к моменту времени t окажется в синглетном состоянии (из которого происходит химическая реакция); ее значение находят решением временно́го уравнения Шредингера с гамильтонианом (4). Если исходное состояние пары триплетное, то

$$|c_{S,ab}(t)|^2=\sin^2(|\mathcal{H}_{ab}|\,t) \quad (9)$$

где $\mathcal{H}_{ab}$ — матричный элемент триплет-синглетного смешения:

$$\mathcal{H}_{ab}=\langle T_0\,|\,\mathcal{H}\,|\,S\rangle=\frac{1}{2}\left(\Delta g\beta H+\sum_i a_i m_i^a-\sum_j a_j m_j^b\right) \quad (10)$$

Вероятность $|c_{S,ab}(t)|^2$ описывает скорость T—S-превращений пары, т. е. динамику спиновой эволюции пары под влиянием зе-

емановского и сверхтонкого взаимодействий. Из (9) следует, что эта эволюция периодична: пара переходит из T в S и обратно, т. е. спин пары изменяется от 1 до 0 с периодом $|\mathcal{H}_{ab}|^{-1} \approx 10^{-8} \div 10^{-9}$ с. Если, однако, за это время химическая реакция «уводит» синглетные состояния, то триплет-синглетная эволюция становится необратимой. Такие условия реализуются в жидкости; в твердом теле, где пары существуют очень долго (по сравнению с временем $|\mathcal{H}_{ab}|^{-1}$), спиновая эволюция обратима и магнитные эффекты отсутствуют. Они отсутствуют и в газофазных реакциях, где время контакта радикалов при столкновении слишком мало, и поэтому магнитные взаимодействия не успевают изменить спин пары.

Функция $f(t)$ характеризует распределение пар по временам жизни; радикальная пара является динамической системой: радикалы могут расходиться, покидая пару, и снова возвращаться в исходную пару, совершая диффузионные «путешествия» по случайным траекториям разной длины и длительности. За время этих путешествий совершается триплет-синглетная эволюция пары, скорость которой управляется магнитными взаимодействиями. Таким образом, триплет-синглетная эволюция пары является динамическим процессом, который складывается из чисто спиновой динамики T—S-превращения и молекулярной динамики радикальной пары.

Поскольку радикалы пары подавляющую часть времени проводят в диффузионных путешествиях и лишь изредка вступают в контакт, средние расстояния между ними велики, в связи с чем можно пренебречь обменной энергией (принять, что $J=0$), т. е. считать, что T_0—S-эволюция происходит между вырожденными состояниями T_0 и S.

Функция $f(t)$ определяет вероятность того, что пара, рожденная в момент $t=0$, «выживает» до момента t, когда радикалы пары снова оказываются в контакте. Известно, что молекулярная динамика пары частиц (молекул) количественно описывается функцией Нойеса [4]:

$$f(t) = mt^{-3/2} \exp(-\pi m^2/p^2 t) \qquad (11)$$

где $p = \int_0^\infty f(t)dt$ — вероятность того, что разошедшиеся партнеры вернутся и испытают хотя бы одну повторную встречу.

Величина $(1-p)$ есть вероятность того, что партнеры никогда не вернутся в исходную пару; она зависит от частоты диффузионных перемещений частиц в жидкости (см. далее).

Функция Нойеса в виде (11) предполагает, что диффундирующие партнеры пары живут бесконечно долго; это приближение непригодно для описания динамики радикальных пар, так как радикалы за время диффузионных путешествий могут превращаться в другие радикалы (за счет реакций распада, замещения, изомеризации). В результате такого превращения исходная пара заменяется новой и ее спиновая эволюция прекращается. Очевидно, что функцию $f(t)$ нужно модифицировать таким образом, чтобы она учитывала это обстоятельство и ограничивала длину и длительность диффузионных путешествий. Если пара испытывает превращение

$$|R_{(1)}, R_{(2)}| \xrightarrow{k} |R_{(1)}, R'_{(2)}|$$

то модифицированная функция $f(t)$ имеет вид

$$f(t) = mt^{-3/2} \exp(-\pi m^2/p^2 t) \exp(-kt) \qquad (12)$$

где $\exp(-kt)$ — экспоненциальное распределение диффузионных траекторий по длительности, которое учитывает химическую динамику пары.

Итак, произведение $f(t)|c_{S,ab}(t)|^2 dt$ есть вероятность того, что триплетная пара, рожденная при $t=0$, к моменту t будет в синглетном состоянии, а радикалы пары вернутся из диффузионных путешествий и окажутся снова в контакте, т. е. пара подготовится к рекомбинации. Если вероятность рекомбинации такой пары ε, то вероятность рождения молекулы из пары определяется уравнением (8), в котором интегрирование означает усреднение по всем парам.

Подставляя $f(t)$ и $|c_{S,ab}(t)|^2$ в уравнение (8), получим вероятность рождения молекулы из триплетной пары:

$$P^T_{ab} = {}^1/_6 \varepsilon p (Y - Q_{ab}) \frac{1}{1 - pY} \qquad (13)$$

где

$$Y = \exp[-(2m/p)(\pi k)^{1/2}] \qquad (14)$$

$$Q_{ab} = \exp(-\varphi_{ab}) \cos\theta_{ab} \qquad (15)$$

$$\varphi_{ab} = (m/p)(2\pi)^{1/2} \left[\left(k^2 + 4\mathcal{H}^2_{ab}\right)^{1/2} + k\right]^{1/2} \qquad (16)$$

$$\theta_{ab} = (m/p)(2\pi)^{1/2} \left[\left(k^2 + 4\mathcal{H}^2_{ab}\right)^{1/2} - k\right]^{1/2} \qquad (17)$$

Множитель $1/(1-pY)$ в (13) учитывает то обстоятельство, что возврат радикалов из диффузионных путешествий в исходную пару не может привести к реакции, если к этому моменту пара не успела перейти в синглетное состояние. В этом случае радикалы расходятся снова, отправляясь в новое путешествие, затем снова возвращаются и т. д. до тех пор, пока пара не окажется в синглетном состоянии. Множитель $1/(1-pY)$ дает полную вероятность всех повторяющихся встреч.

Уравнение (13) является достаточно строгим, чтобы с его помощью корректно вычислять вероятности рождения молекулы из пары в состоянии T_0 и количественно оценивать магнитные эффекты. Оно справедливо в сильных магнитных полях, где зеемановское взаимодействие $g\beta H$ велико и уровни $T_\pm$ удалены, при этом можно пренебречь вкладом T_+—S- и T_-—S-переходов в спино-

вую эволюцию пары. В слабых полях нужно вычислять также вероятности рождения молекулы из T_+- и T_--состояний; для расчета можно использовать уравнение (13) с матричными элементами $\mathcal{H}_{ab}$, которые теперь определяются уравнениями (6) и (7).

Из диффузионной теории по Нойесу [4] следует, что

$$p \approx 1 - (1/_2 + 3\rho/2\sigma)^{-1} \qquad m \approx 1{,}036\,(1-p)^2\,(\rho/\sigma)^2/\nu^{1/2}$$

где ρ — диаметр контактной пары; σ — шаг среднеквадратичного смещения радикалов, $\sigma^2 = 6D\nu^{-1}$; ν — частота диффузионных смещений.

При $t \gg m^2/p^2 \approx 10^{-12}$ с и $k \ll 1/m^2$

$$f(t) = mt^{-3/2}\exp(-kt)$$

и тогда выражения для Y и Q_{ab} упрощаются:

$$Y = 1 - (2m/p)\,(\pi k)^{1/2} \qquad (18)$$

$$Q_{ab} = 1 - (m/p)\,(2\pi)^{1/2}\left[\left(k^2 + 4\mathcal{H}^2_{ab}\right)^{1/2} + k\right]^{1/2} \qquad (19)$$

Условие $t \gg m^2/p^2$ ограничивает диффузионные траектории со стороны коротких времен: T—S-эволюция происходит за времена $t \gg m^2/p^2 \approx 10^{-11}$ с, при меньших временах в парах не успевает происходить T—S-превращение, и такие короткие траектории нет смысла рассматривать. Так как $m \approx 10^{-6}$ с$^{1/2}$, то второе условие $k \ll 1/m^2$ также почти всегда выполняется.

Итак, мы получили уравнения для вычисления вероятности рождения молекул из триплетных пар и для расчета магнитных эффектов. Теперь выведем аналогичные уравнения для случая, когда предшественником молекулы является синглетная пара. Спиновая эволюция такой пары происходит в обратном направлении и переводит пару в триплетное состояние, когда она не способна рекомбинировать. В этом случае

$$\left|c^S_{S,ab}(t)\right|^2 = 1 - \sin^2(|\mathcal{H}_{ab}|\,t) \qquad (20)$$

Это соотношение с очевидностью следует из (9) и условия нормировки: пара может быть либо в синглете, либо в триплете. Подставляя (20) в (8), получаем вероятность рождения молекулы из синглетной пары в ядерно-спиновом состоянии ab:

$$P^S_{ab} = 1/_2\varepsilon p\,(Y + Q_{ab}) \qquad (21)$$

(все обозначения — прежние).

Это уравнение получено с двумя предположениями. Первое заключается в том, что синглетные пары переходят только в состояние T_0; это верно лишь в сильных полях; в слабых полях нужно учесть еще и «утечку» синглетных пар в состояния T_+ и T_-. Вероятность рождения молекулы из синглетной пары с учетом «утечки» в T_+ и T_--состояния можно вычислить по (21) с матричными элементами, которые даны уравнениями (6) и (7).

Второе предположение означает, что все синглетные пары испытывают молекулярную динамику (как и триплетные пары); другими словами, предполагается, что все пары рекомбинируют только при повторных встречах, а первичная рекомбинация (т. е. рекомбинация при первичном контакте в момент $t=0$) отсутствует. Это приближение справедливо лишь для синглетных пар, в которых радикалы в момент образования разделены третьей частицей (например, молекулой N_2 при распаде триазенов или CO_2 при распаде ацильных пероксидов и т. д.).

В контактных синглетных парах вероятность первичной рекомбинации будет ε; оставшаяся доля пар $(1-\varepsilon)$ испытывает молекулярную динамику и вторичную рекомбинацию.

Вероятность рождения молекулы из контактной синглетной пары определяется этими двумя вкладами:

$$\left(P^S_{ab}\right)^* = \varepsilon + (1-\varepsilon)\,P^S_{ab} \qquad (22)$$

При расчете вероятности рождения молекул из пар случайно встречающихся радикалов необходимо учесть спиновую статистику встреч: пары в состояниях S, T_0, T_+ и T_- представлены со статистическим весом $1/_4$. Пары в S-состоянии будут частично превращаться в триплетные и диссоциировать, а пары в состояниях T_0, T_+, T_- будут превращаться в синглетные и затем рекомбинировать. Полная вероятность рождения молекул из случайных пар вычисляется как сумма вероятностей этих процессов с помощью уравнений (13)—(22). Отметим, что такие пары называются парами с некоррелированными спинами (в отличие от рассмотренных выше синглетных и триплетных пар, в которых в начальном состоянии существует взаимная корреляция электронных спинов, соответствующая $S=0$ или $S=1$).

Совокупность уравнений (13)—(22) достаточна для количественных расчетов магнитных эффектов. Значения g-факторов и констант СТВ радикалов обычно известны из ЭПР, значения параметров p, m и ε несколько неопределенны; обычно выбирают наиболее разумные, оцененные из соотношений (13)—(22) и проверенные количественными расчетами ХПЯ и сравнением теоретических расчетов с экспериментом: $m = 0{,}25 \cdot 10^{-6}$ с$^{1/2}$, $\varepsilon = 0{,}8$; $p = 0{,}5$. Используя типичные значения этих параметров, из (13)—(22) можно оценить вероятности рождения молекул. Для триплетных пар они составляют $10^{-3} \div 10^{-2}$, для синглетных $0{,}6 \div 0{,}9$. Это означает, что в обычной химической кинетике можно пренебречь рекомбинацией триплетных пар, а значение P^S близко к обычному экспериментальному клеточному эффекту. При рекомбинации некоррелированных пар необходимо учесть коэффициент $1/_4$ — долю синглетных пар при встрече двух радикалов. Таким образом, в классической кинетике магнитными эффектами можно пренебречь и считать, что спин всегда сохраняется.

1.6. ХИМИЧЕСКАЯ ПОЛЯРИЗАЦИЯ ЯДЕР (ХПЯ)

Из уравнений (5)—(7) вытекает, что вероятность T—S-переходов и, следовательно, вероятность реакций зависит от ориентации ядерных спинов радикалов. В результате продукты рекомби-

нации обогащаются (или обедняются) ядерными спинами определенной ориентации, т. е. в продуктах реакции создается неравновесная заселенность ядерных зеемановских уровней; другими словами, создается неравновесная поляризация ядер. Явление химически индуцированной магнитной поляризации ядер было открыто Баргоном и Фишером и независимо Уордом и Лоулером в 1967 г. и получило широкую известность.

Основной вклад в физическое понимание и теорию этого явления внесли блестящие работы Остерхофа и Каптейна [5], Клосса [6], Адриана [7]; эти авторы впервые дали описание спиновой и молекулярной динамик пары (химическая динамика пары была впервые учтена в работе [8]). Фактически теория ХПЯ стала основой теории всех магнитных эффектов, ее основные элементы приведены в предыдущем разделе. Теория явления и его химические приложения подробно изложены в ряде книг и обзоров [3, 9—15], поэтому здесь будет дано лишь очень сжатое изложение сущности явления и его современных приложений.

Прежде всего обсудим механизм ХПЯ. В сильных магнитных полях главный вклад в T—S-превращение радикальной пары вносят переходы из состояния T_0. Из уравнения (1) для простейшей пары $|R_1 R_2|$ видно, что если $\Delta g>0$ и $a>0$, то вероятность T_0—S-перехода в паре с $m=+{}^1/_2$ больше, чем вероятность того же перехода в паре с $m=-{}^1/_2$. Это означает, что пары с протоном, ориентированным по полю, быстрее претерпевают триплет-синглетное превращение и быстрее рекомбинируют, т. е. продукты рекомбинации обогащаются положительно ориентированными ядрами и имеют положительную поляризацию. Напротив, радикалы, избежавшие рекомбинации, имеют избыток протонов, ориентированных против поля; эти радикалы приносят в продукты их превращения отрицательную поляризацию. Положительная поляризация соответствует избыточной заселенности нижнего зеемановского уровня и проявляется в спектрах ЯМР как аномально сильное поглощение (А); при отрицательной поляризации избыточно заселен верхний зеемановский уровень (эмиссия Е в спектрах ЯМР). Таким образом, при переходах T_0—S в радикальных парах происходит отбор — селекция радикалов по их ядерным спинам.

Легко видеть, что если знаки Δg или a в (1) изменятся, изменятся также и знаки ХПЯ. Если предшественником молекулы является синглетная пара, то знак ХПЯ также изменяется на противоположный, поскольку в этом случае происходит обратное синглет-триплетное превращение пары. Вообще знаки ХПЯ легко предсказать на основании знаков Δg, a и спинового состояния пары из уравнения (1) или обобщенного уравнения (5).

Интегральная ХПЯ возникает лишь при $\Delta g\neq 0$. Если $\Delta g=0$, то часто появляется поляризация необычного вида, характерная для групп ядер со спин-спиновым взаимодействием: компоненты спинового мультиплета в сильном и слабом поле соответствуют

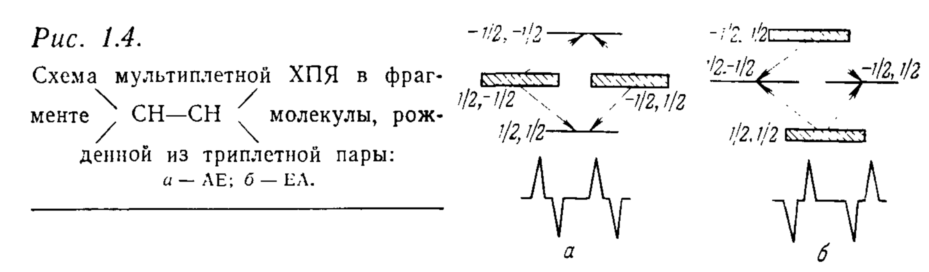


Рис. 1.4.

Схема мультиплетной ХПЯ в фрагменте >CH—CH< молекулы, рожденной из триплетной пары: *а* — АЕ; *б* — ЕА.

противоположным знакам поляризации. Этот тип ХПЯ называют мультиплетным эффектом, или мультиплетной ХПЯ.

Мультиплетная ХПЯ возникает по тому же механизму, что и интегральная, т. е. на основании зависимости скорости T—S-переходов в радикальных парах от ориентации ядерных спинов. Пусть имеется простейшая пара радикалов $|>\dot{C}H\ H\dot{C}<|$, каждый из которых содержит по одному протону; пусть в паре $\Delta g=0$ и ее состояние триплетно. Тогда уравнение (5) принимает простой вид

$$\langle T_0|\mathcal{H}|S\rangle = {}^1/_2\,(a_1 m^a - a_2 m^b)$$

Очевидно, что если $a_1<0$ и $a_2<0$, то пары с ориентациями протонов $m^a={}^1/_2$, $m^b=-{}^1/_2$ и $m^a=-{}^1/_2$, $m^b={}^1/_2$ быстрее переходят в синглетное состояние, т. е. в продукте рекомбинации преобладают молекулы >CH—CH<, в которых протоны имеют противоположные ориентации спинов. Схема заселения ядерно-спиновых уравнений в такой молекуле показана на рис. 1.4, *а*, стрелками показаны ЯМР-переходы; они приводят к мультиплетному эффекту АЕ (компоненты спинового мультиплета в слабом поле соответствуют положительной поляризации, в сильном поле — отрицательной). Ясно, что при изменении знаков a_1 или a_2 знак мультиплетной поляризации также изменяется (рис. 1.4, *б*).

В слабых магнитных полях вклад переходов T_0—S в интегральную ХПЯ становится малым из-за того, что $\Delta g\beta H$ мало; одновременно возрастает вклад в поляризацию переходов T_+—S и T_-—S, которые сопровождаются переориентацией ядерных спинов [см. уравнения (2), (3), (6) и (7)]. Фактически при T_0—S-переходах происходит лишь сортировка ядерных спинов по ориентациям, тогда как при $T_\pm$—S-переходах ориентация ядер создается заново.

По этой причине для создания ХПЯ за счет T_0—S-переходов необходимо, чтобы в паре происходили конкурирующие процессы рекомбинации и диссоциации, которые «разносят» ядерные спины с разной ориентацией по разным молекулам. В слабых полях это условие снимается и заменяется другим: так как T_+—S- и T_-—S-переходы поляризуют ядра в противоположных направлениях и компенсируют друг друга, нужно, чтобы вероятности этих переходов были различны. Другими словами, необходимо, чтобы один из уровней, T_+ или T_-, был ближе расположен к синглетному уровню, т. е. чтобы в паре или в бирадикале обменная энергия не

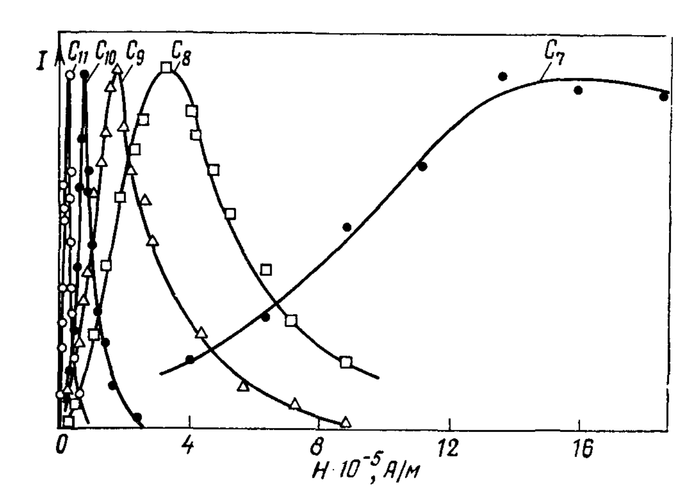


Рис. 1.5.

Зависимость интенсивности I эмиссии отрицательно поляризованного альдегидного протона от напряженности магнитного поля при фотолизе циклических кетонов C_7—C_{11} [16].

была равна нулю. Обычно в радикальных парах и бирадикалах с гибкими мостиками (т. е. в бирадикалах с динамическим обменом) $J<0$, т. е. T_--уровень лежит ближе к синглету, чем уровень T_+. Тогда преобладающий вклад T_-—S-переходов создает отрицательную поляризацию в продуктах превращения пар или бирадикалов, величина которой максимальна, когда T_--уровень совпадает с S, т. е. когда $2J\approx g\beta H$.

Вследствие этого в радикальных парах вклад T_-—S-переходов в поляризацию возникает в коротких диффузионных траекториях (где J еще не равно нулю); в бирадикалах, где среднее значение J фиксировано, поляризация имеет «резонансный» характер и максимальна в полях H_0, в которых выполняется условие $2J\approx g\beta H_0$. Интересные примеры таких «резонансов» были впервые обнаружены Клоссом [16] (рис. 1.5). При фотолизе циклических кетонов образуются бирадикалы, диспропорционирование которых дает альдегид, а обратная внутренняя рекомбинация — исходный кетон:

$$(CH_2)_n\ C{=}O \underset{}{\overset{h\nu}{\rightleftharpoons}} \dot{C}H_2(CH_2)_{n-1}\dot{C}O \longrightarrow CH_2{=}CH(CH_2)_{n-2}CHO$$

Поляризация обоих продуктов создается при T_-—S-переходах и потому отрицательна. Максимум поляризации находится при $H=1600$; $32\cdot 10^6$; 16,7; 7,3; 2,2 кА/м для $n=6$, 7, 8, 9 и 10; это соответствует обменной энергии в бирадикалах $J=-0{,}94$; $-0{,}187$; $-0{,}098$; $-0{,}043$ и $-0{,}013$ см$^{-1}$ для $n=6$, 7, 8, 9 и 10.

Величину ХПЯ можно рассчитать по (13)—(22); вероятность P_{ab} рождения молекулы в ядерно-спиновом состоянии фактически определяет число спинов (заселенность) на уровне ab в молекуле. Поляризация на ядерно-резонансном переходе между двумя спиновыми состояниями ab и $a'b'$ пропорциональна разности заселенностей $P_{ab}-P_{a'b'}$, а коэффициент поляризации равен отношению этой разности к равновесной больцмановской разности заселенностей. Коэффициенты ХПЯ составляют $10^3\div10^5$, а в слабых полях до 10^6 и намного превышают значение поляризации, достижимое обычными физическими методами (например, с помощью эффекта Оверхаузера).

Химическая поляризация стала новым и мощным методом установления механизмов химических реакций, детектирования радикалов и радикальных стадий. С помощью ХПЯ легко определить спиновую мультиплетность пар, легко установить, из каких состояний — синглетных или триплетных — рождаются радикалы и молекулы; метод позволяет разделить радикальные и нерадикальные пути реакции и оценить количественно их конкуренцию, идентифицировать нестабильные промежуточные продукты и обратимые радикальные стадии, которые не удается установить никакими другими методами. Из кинетики ХПЯ можно определять константы скорости реакций, а из количественных данных по значению поляризации — кинетику быстрых реакций в радикальных парах (распад, изомеризация радикалов, реакции замещения, переноса электрона и т. д.), происходящих с характеристическими временами $10^{-8}\div10^{-9}$ с. С помощью ХПЯ можно определять знаки констант СТВ в радикалах, знаки констант спин-спинового взаимодействия в молекулах, времена ядерной релаксации в радикалах и молекулах, устанавливать участие «горячих» радикалов в реакциях. Методом ХПЯ широко исследованы механизмы всех классов химических реакций — термических, фотохимических, радиационно-химических — и получена новая богатая информация, обобщенная в ряде книг и обзоров (см., например, [14], там же сформулированы условия наблюдения ХПЯ и техника эксперимента).

1.7. ХИМИЧЕСКАЯ РЕАКЦИЯ КАК РАДИОЧАСТОТНЫЙ КВАНТОВЫЙ ГЕНЕРАТОР

Отрицательная ХПЯ соответствует инверсной заселенности верхнего зеемановского уровня. Избыток энергии отрицательно поляризованных ядерных спинов может освободиться в виде энергии электромагнитного излучения. Однако вероятность спонтанного излучения изолированного ядерного спина пренебрежимо мала, порядка 10^{-25} с$^{-1}$; это соответствует времени излучательной релаксации 10^{25} с. Ясно, что процессы безызлучательной релаксации происходят намного быстрее и поэтому исключают возможность

обнаружить спонтанное (некогерентное) электромагнитное излучение.

Магнитные моменты ядер складываются в суммарный ядерный момент, создавая суммарную ядерную намагниченность образца. Когерентное движение ядерных магнитных моментов — это ларморовская прецессия суммарного ядерного момента вокруг направления внешнего магнитного поля, при которой появляется поперечная ненулевая компонента ядерного магнитного момента. Чем больше поперечная составляющая прецессирующего магнитного момента, тем выше степень когерентности движения ядерных спинов. Потеря когерентности, т. е. исчезновение поперечной составляющей магнитного момента, происходит за время поперечной релаксации T_2 и обусловлена разбросом частот прецессии ядерных спинов; в результате этого фазы прецессии ядерных спинов хаотизируются и вектор суммарной поперечной намагниченности «рассыпается». Отсутствие поперечных компонент (M_x или M_y) магнитного момента соответствует некогерентному движению спинов.

Отрицательно поляризованные ядра могут излучать избыточную энергию лишь при условии, что их движение когерентно. Это связано с тем, что только поперечные компоненты магнитного момента, вращающиеся с ларморовской частотой, индуцируют в обмотке катушки резонансного колебательного контура высокочастотную э. д. с. (т. е. электромагнитные колебания)*.

Итак, чтобы заставить отрицательно поляризованные ядра излучать, необходимо обеспечить когерентность движения их магнитных моментов.

В спектрометрах ЯМР это достигается наложением внешнего радиочастотного поля H_1, детектирующего сигнал ЯМР. При этом обычные спектры ЯМР регистрируют поглощение энергии этого поля, а спектры отрицательной ХПЯ — излучение, индуцированное полем H_1. Поле H_1 можно накладывать не непрерывно (как в обычных спектрометрах ЯМР), а импульсом. Если продолжительность импульса τ такова, что $\gamma H_1\tau=\pi/2$, то суммарный магнитный момент поворачивается этим импульсом на угол $\pi/2$ и ложится в плоскость xy. Его прецессия создает в катушке э. д. с., начальная амплитуда которой пропорциональна моменту и затухает экспоненциально с характеристическим временем T_2.

Такой режим был реализован авторами работы [17]: при импульсном фотолизе циклододеканона создавали аномально большую отрицательную поляризацию, превышающую равновесную в несколько миллионов раз. Далее под действием радиочастотного импульса магнитный момент отрицательно поляризованных ядер поворачивался в плоскость xy; прецессия его в этой плоскости индуцировала э. д. с. в катушке колебательного контура. Устройства такого рода могут использоваться в качестве магнитометров, измерителей градиентов магнитных полей Земли и т. д. [18].

* Фактически этот процесс аналогичен возбуждению э. д. с. в обмотке любого электрогенератора, разница лишь в том, что здесь вращается магнит, а не обмотки катушки на роторе; роль магнита выполняет поперечная составляющая ядерного магнитного момента.

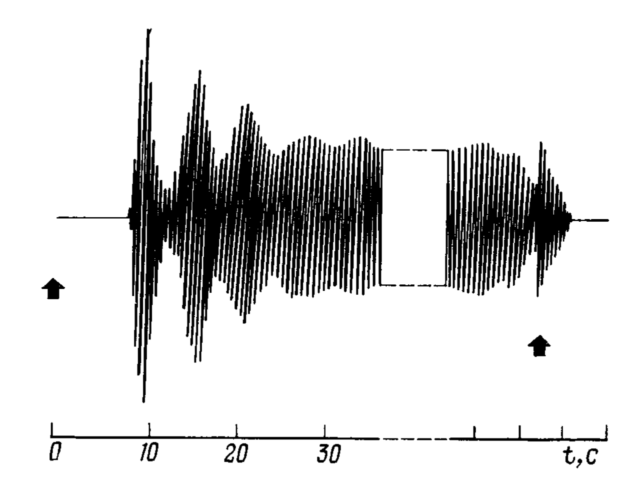


Рис. 1.6.

Изменение амплитуды высокочастотного тока в приемном колебательном контуре. Стрелки указывают моменты включения и выключения света [20].

Может ли система отрицательно поляризованных ядер обеспечить собственную когерентность самопроизвольно, без воздействия внешнего радиочастотного поля H_1? Самовозбуждение когерентности соответствует самовозбуждению радиочастотной генерации и тогда система отрицательно поляризованных ядер могла бы выступать в качестве квантового радиочастотного генератора. Механизм самовозбуждения когерентности состоит в следующем. Суммарный магнитный момент отрицательно поляризованных ядер может слегка отклониться от оси z за счет случайных флуктуаций локальных магнитных полей (флуктуации магнитного шума); при этом появится небольшая поперечная составляющая магнитного момента, которая будет индуцировать в катушке небольшую э. д. с. Электромагнитное поле, создаваемое этой э. д. с., называется реактивным полем; оно взаимодействует с магнитным моментом и поворачивает его к плоскости xy. В результате будет расти поперечная составляющая момента, которая в свою очередь будет индуцировать реактивное поле еще большей напряженности и т. д. Таким образом, взаимодействие магнитного момента с реактивным полем колебательного контура может индуцировать когерентность прецессии магнитного момента и лавинообразное нарастание э. д. с. [19]. Если величина магнитного момента настолько велика, что энергия, поступающая от ядерной системы в колебательный контур, превосходит потери в контуре, такая система становится радиочастотным генератором.

Радиочастотная генерация химической реакции впервые обнаружена экспериментально в работе [20]. Обратимый фотоперенос электрона в системе порфирин — хинон сопровождается аномально сильной отрицательной поляризацией ядер хинона, которая генерирует в колебательном контуре высокочастотную э. д. с. и высокочастотный ток. На рис. 1.6 приведена запись низкочастотных биений между частотой генерации и частотой опорного генератора регистрирующей системы. После включения света за счет ХПЯ создается отрицательная ядерная намагниченность и через 5—10 с система достигает порога генерации. После переходного процесса генерация становится стационарной, а высокочастотный ток достигает стационарной амплитуды. Выключение света (т. е. прекращение химической накачки) разрушает когерентность, и амплитуда генерации падает (рис. 1.6). Реакция практически обратима, поэтому генерация может продолжаться сколь угодно долго. При этом можно реализовать и непрерывный режим генерации (при непрерывном фотолизе), и импульсный режим (при импульсном фотолизе). Теория радиочастотного генератора с химической накачкой в различных режимах приведена в работе [21].

Таким образом, химическая реакция является квантовым генератором электромагнитных радиочастотных колебаний, своеобразной молекулярной радиостанцией; это новое, радиофизическое проявление химических реакций.

1.8. МАГНИТНЫЙ ИЗОТОПНЫЙ ЭФФЕКТ — НОВЫЙ ТИП ИЗОТОПИЧЕСКИХ ЯВЛЕНИЙ

Как показано выше (см. разд. 1.3), вероятность триплет-синглетного превращения радикальной пары и, следовательно, вероятность ее рекомбинации зависят от энергии сверхтонкого взаимодействия в радикалах, т. е. от спина ядер и их магнитных моментов. Зависимость вероятности реакции от магнитных свойств ядер названа магнитным изотопным эффектом. Это явление было предсказано сразу после открытия ХПЯ [22] и обнаружено экспериментально в работах советских исследователей [23, 24].

При фотолизе дибензилкетона происходит его распад через триплетные состояния по схеме

$$PhCH_2CCCH_2Ph \longrightarrow |PhCH_2\dot{C}O\ \dot{C}H_2Ph|_T - \begin{cases} \rightarrow PhCH_2CCCH_2Ph \\ \rightarrow PhCH_2\dot{C}O + \dot{C}H_2Ph \longrightarrow \\ \qquad \longrightarrow CO + (PhCH_2)_2 \end{cases}$$

Триплетная радикальная пара либо рекомбинирует с образованием исходного кетона, либо диссоциирует, давая дибензил и CO. Рекомбинации пары предшествует триплет-синглетная эволюция, в результате которой «магнитные» пары (содержащие радикалы $PhCH_2^{13}\dot{C}O$) рекомбинируют, а «немагнитные» пары, содержащие радикалы $PhCH_2^{12}\dot{C}O$, имеют больший шанс диссоциировать. В результате исходный кетон обогащается изотопом ^{13}C, а продукты (CO) обедняются им. Степень обогащения растет с глубиной превращения и при 98% превращения достигает 17% [23].

При фотолизе бензоилпероксида в присутствии триплетного сенсибилизатора ацетофенона распад происходит по схеме

$$(PhCO_2)_2 \longrightarrow |Ph\dot{C}O_2\ \dot{C}_6H_5|_T - \begin{cases} \rightarrow PhCO_2C_6H_5 \\ \rightarrow Ph\dot{CO_2} + \dot{C}_6H_5 \rightarrow \text{Продукты} \end{cases}$$

Рекомбинации триплетной пары предшествует ее триплет-синглетное превращение, которое происходит быстрее для пар, содержащих ядро ^{13}C в α-положении фенильного радикала. Поэтому продукт рекомбинации — фенилбензоат — обогащается изотопом ^{13}C; обогащение равно 23±4% [24].

Количественные расчеты магнитного изотопного эффекта можно проводить по уравнениям (13)—(19); примеры расчетов даны в работах [25, 26].

Четыре особенности отличают магнитный изотопный эффект от обычного классического изотопного кинетического эффекта, обусловленного различием масс изотопных ядер.

1. Классический изотопный эффект появляется лишь на лимитирующих стадиях реакции (в основном при разрыве химических связей). Напротив, магнитный изотопный эффект возникает на стадиях, не лимитирующих реакцию (образование новых связей в актах рекомбинации).

2. Значение магнитного изотопного эффекта может достигать нескольких единиц, тогда как классические изотопные эффекты обычно намного меньше (порядка нескольких процентов для тяжелых ядер типа ^{13}C, ^{17}O, ^{15}N и др.).

3. Классический изотопный эффект не чувствителен к магнитному полю, а магнитный эффект зависит от поля: с увеличением поля он уменьшается, потому что уровни T_+ и T_- выключаются из синглет-триплетной эволюции. В сильных полях остается лишь один $S—T_0$ канал эволюции, а в слабых полях работают все три канала. Этот вывод подтвержден экспериментально [23].

4. Магнитный изотопный эффект зависит от энергии СТВ, от спина и магнитных моментов ядер, а также от параметров, характеризующих молекулярную динамику пары [вязкость среды, коэффициент диффузии радикалов и др., см. (13)—(19)].

Открытие магнитного изотопного эффекта имеет фундаментальное значение.

Этот новый изотопный эффект чувствителен не к массе изотопных ядер, а к их магнитным свойствам, он лежит в основе нового принципа разделения изотопных и изомерных ядер. Он является также основой метода исследования механизмов химических и биохимических процессов [26]; с учетом этого эффекта по-новому ставятся многие геохимические проблемы, касающиеся генезиса неф-

тей, минералов и руд, а также космогонические проблемы происхождения вещества [27].

Часто магнитный изотопный эффект может накладываться на классический, массовый эффект и искажать его величину. Так, в реакции $AB \rightarrow C + D$ изотопный эффект относят к различию в массах; однако если эта реакция протекает через радикалы по схеме

$$AB \rightleftarrows |\dot{X}\dot{Y}| \longrightarrow C + D$$

то измеренный экспериментально суммарный изотопный эффект является суперпозицией обоих эффектов — массового и магнитного. По этой причине следует с большой осторожностью относиться к величинам изотопных эффектов (и первичным, и вторичным) и к заключениям, полученным на основе этих эффектов.

1.9. ВЛИЯНИЕ МАГНИТНОГО ПОЛЯ НА РАДИКАЛЬНЫЕ РЕАКЦИИ

Скорость T—S-эволюции радикальной пары и, следовательно, вероятность рождения молекулы в паре зависит от $\Delta g \beta H$. По этой причине магнитное поле влияет на конкуренцию реакций рекомбинации и диссоциации пары. Однако это не единственная причина влияния поля: в слабых полях, как было установлено ранее, T—S-эволюция пары происходит с участием всех трех состояний (T_+, T_0, T_-); в сильных полях состояния T_+, T_- выключаются из T—S-эволюции. Изменение числа каналов T—S-эволюции в зависимости от поля является второй причиной влияния поля на реакции.

Первый механизм работает лишь в парах с $\Delta g \neq 0$, т. е. в парах радикалов с различающимися g-факторами; величина его приблизительно пропорциональна $|\Delta g \beta H|^{1/2}$. Второй механизм работает лишь в тех случаях, когда переходы между состояниями $T_\pm$ и S вносят большой вклад в триплет-синглетную эволюцию пары; это условие выполняется лишь в слабых полях и при наличии сильного СТВ в радикалах (поскольку именно оно индуцирует $T_+ — S$- и $T_- — S$-переходы).

Величину эффектов можно вычислить по уравнениям (13)—(19); нужно лишь учесть, что теперь нас

Рис. 1.7.

Зависимость отношения [AB]/[AA] от напряженности магнитного поля в реакции бутиллития с пентафторбензилхлоридом (*1*), *n*-фторбензилхлоридом (*2*) и декафтордифенилхлорметаном (*3*) [29].

интересует полная вероятность рождения молекулы, суммированная по всем ядерно-спиновым состояниям. Нетрудно убедиться, что эффект магнитного поля невелик; при обычных значениях g-факторов радикалов и констант СТВ изменение вероятности реакции под влиянием магнитного поля не превосходит 1%, однако этот эффект достаточен, чтобы повлиять на конкуренцию реакций рекомбинации и диссоциации пары и изменить в экспериментально измеримых масштабах соотношение продуктов этих реакций.

Влияние магнитного поля, обусловленное этими механизмами, было впервые обнаружено Молиным, Сагдеевым, Салиховым и др. в жидкофазных реакциях фторзамещенных бензилхлоридов с бутиллитием [28]; реакции протекают по следующему механизму:

$$ACl + LiB \longrightarrow |\dot{A}\,\dot{B}|_S - \begin{cases} \rightarrow AB \\ \rightarrow \dot{A} + \dot{B} \longrightarrow AA, BB, AB \end{cases}$$

где $\dot{A}$ — радикалы $C_6F_5\dot{C}H_2$, *n*-F-$C_6H_4\dot{C}H_2$, $(C_6F_5)_2\dot{C}H$; $\dot{B}$ — радикал C_4H_9.

Предшественником продуктов является синглетная пара $|\dot{A}\,\dot{B}|_S$. Соотношение продуктов клеточной и внеклеточной рекомбинации [AB]/[AA] зависит от магнитного поля (рис. 1.7). Легко видеть, что эти эффекты прекрасно согласуются с предсказаниями теории: с увеличением поля каналы $S — T_+$- и $S — T$-эволюции отключаются и вероятность превращения синглетной пары $|\dot{A}\,\dot{B}|_S$ в триплетную уменьшается; в результате уменьшается вероятность диссоциации пары и увеличивается вероятность конкурирующей реакции рекомбинации.

Эффект значителен лишь для фторзамещенных бензилхлоридов; в этом случае в реакции участвуют фторзамещенные бензильные радикалы, в которых велико СТВ с ядрами ^{19}F. В реакции с бензилхлоридом эффект отсутствует, так как в радикале $\cdot CH_2C_6H_5$ энергия СТВ с протонами гораздо меньше, чем СТВ во фторированных радикалах. Далее, для реакций фторбензилхлоридов эффект достигает предела уже в слабых полях (рис. 1.7, кривые 1, 2); в этих случаях в паре $|\dot{A}\dot{B}|_S$ $\Delta g = 0$ и синглет-триплетная эволюция пар индуцируется только механизмом СТВ, который отключается, когда уровни T_+ и T_- расходятся.

В реакции декафтордифенилхлорметана $[\dot{A} = (C_6F_5)_2\dot{C}H]$ эффект поля проходит через максимум (рис. 1.7, кривая *3*): сначала с ростом поля отключаются каналы S—T_+- и S—T_--эволюций пары, в результате уменьшается вероятность диссоциации пары и увеличивается вероятность рекомбинации, поэтому отношение [AB]/[AA] сначала растет. Однако в этой паре $\Delta g \neq 0$ и с ростом поля увеличивается скорость S—T_0-эволюции за счет разности зеемановских энергий $\Delta g \beta H$; благодаря усилению канала S—T_0 с ростом поля увеличивается вероятность диссоциации пары и по-

этому отношение [AB]/[AA] снова уменьшается. Таким образом, на примере этих реакций удалось проиллюстрировать оба механизма влияния магнитного поля.

Особенностью рассмотренных реакций является комплексообразование радикалов с ассоциатами бутиллития (гексамеров и тетрамеров). Закомплексованные радикалы обладают низкой молекулярной подвижностью, а медленная молекулярная динамика пар таких радикалов благоприятствует более полной $S—T$-эволюции и увеличивает магнитные эффекты. Аналогичное влияние должна оказывать вязкость растворителя. Эти предсказания теории подтвердились экспериментально: в маловязких растворителях влияние магнитного поля на реакции не обнаруживалось, с ростом вязкости эффект возрастал, однако в сильно вязких системах эффект опять исчезал, так как время жизни пар становилось большим и $S—T$-эволюция становилась периодической и обратимой (см. с. 20).

Значение работ Молина, Сагдеева, Салихова и др. состоит в том, что они впервые обнаружили устойчивые и воспроизводимые эффекты магнитного поля, показали их масштабы и подтвердили основные предсказанчя теории: эффекты поля невелики и измеримы лишь в тех реакциях, где участвуют радикальные пары с большими значениями Δg или с большими энергиями СТВ и с медленной молекулярной динамикой (большие радикалы, вязкие растворы).

Эти работы стимулировали широкий поток исследований эффектов магнитного поля в разнообразных реакциях; хороший обзор их дан в [29]. Здесь мы лишь кратко рассмотрим результаты новых работ в этом направлении.

В работах Броклехурста с сотр. [30—32] исследовано влияние поля на выход люминесценции при рекомбинации пары ион-радикалов ароматических углеводородов:

$$M^{\dot{+}} + M^{\dot{-}} \longrightarrow |M^{\dot{+}}M^{\dot{-}}|_S \longrightarrow M_S^* \ \text{(Флуоресценция)}$$

$$\downarrow \text{СТВ}$$

$$|M^{\dot{+}}M^{\dot{-}}|_T \longrightarrow M_T^* \ \text{(Фосфоресценция)}$$

Радикальные пары образуются при облучении (импульсном или непрерывном) быстрыми электронами растворов ароматических углеводородов в сквалане или циклогексане. Ионизация молекул растворителя S по схеме $S \rightarrow S^+ + e^-$ сопровождается перезарядкой

$$S^+ + M \longrightarrow S + M^{\dot{+}} \qquad e^- + M \longrightarrow M^{\dot{-}}$$

Ион-радикалы $M^{\dot{+}}$ и $M^{\dot{-}}$ удерживаются кулоновским потенциалом в одной паре, которая рождается в синглетном состоянии. Эта пара либо диспропорционирует без изменения спиновой мультиплетности, давая синглетно возбужденную флуоресцирующую молекулу, либо под влиянием СТВ переходит в триплетное состояние, из которого рождается триплетно возбужденная фосфоресцирующая молекула. С увеличением напряженности поля выход синглетов растет, а триплетов — падает. Причина эффекта такая же, как и в экспериментах Молина и других: с ростом поля отключаются каналы $S—T_+$- и $S—T_-$-эволюции, увеличивается доля пар, сохранивших исходную спиновую мультиплетность; в результате выход синглетов растет, а триплетов — падает. В согласии с предсказаниями теории величина эффекта достигает предела уже в слабых полях и увеличивается с ростом вязкости растворителя.

Эффект зависит от энергии СТВ: он увеличивается в том же ряду, в котором увеличивается энергия СТВ в ион-радикалах дейтероантрацена, антрацена и 9,10-диметилантрацена. По той же причине эффект значительно (в 2—3 раза) ослабляется при дейтерировании (антрацен, терфенил, нафталин, бифенил). В дейтерированных ион-радикалах энергия СТВ уменьшается и роль каналов $S—T_+$, $S—T_-$ в синглет-триплетной эволюции становится несущественной; по этой причине отключение этих каналов магнитным полем оказывает малое влияние на синглет-триплетную эволюцию пары. Эти эффекты были подтверждены в работах [33, 34].

Радикальные пары, генерированные наносекундным лазерным облучением в полярных растворителях путем фотопереноса электрона между донором и акцептором (пирен и 3,5-диметокси-N-диметиланилин), первоначально находятся в синглетном состоянии. Синглет-триплетная эволюция пары $|D^{\dot{+}} A^{\dot{-}}|_S$ переводит ее частично в триплетное состояние, из которого образуются триплетно-возбужденные молекулы. Выход триплетов уменьшается с ростом напряженности поля, которое отключает два ($S—T_+$ и $S—T_-$) канала $S—T$-эволюции [35].

Аналогичные результаты получены в работе Хаберкорна [36]: при импульсном фотолизе раствора пирена и диэтиланилина в метаноле образуются ион-радикальные пары $|D^{\dot{+}} A^{\dot{-}}|_S$, которые могут вследствие СТВ переходить в триплетное состояние. С увеличением поля отключаются $S—T_+$- и $S—T_-$-каналы, в результате замедляется синглет-триплетная эволюция пар и уменьшается выход триплетов пирена. Такие же механизмы синглет-триплетной эволюции проявляются и в фотохимических реакциях в молекулярных твердых телах; они приводят к влиянию магнитного поля на интенсивность люминесценции и фотопроводимость кристаллов. Впервые эти эффекты были обнаружены Франкевичем и Балабановым в 1965 г. [37]: при фотооблучении кристаллов антрацена и тетрацена в магнитном поле уменьшалась интенсивность флуоресценции комплексов с переносом заряда и увеличивался фототок (максимальный эффект 4%). Авторы предложили следующее объяснение этих эффектов. При взаимодействии синглетно возбужденной молекулы донора $^1D_1$ (антрацен, тетрацен) с

примесной молекулой акцептора образуется комплекс (экситон) с переносом заряда, эквивалентный ион-радикальной паре:

$$^1D_1 + {}^1A_0 \rightleftarrows |D^{\dot{+}}\ A^{\dot{-}}|_S \longrightarrow D^{\dot{+}} + A^{\dot{-}}$$

В магнитном поле за счет разности g-факторов в паре увеличивается вероятность S—T_0-превращения пары и ее диссоциации с образованием носителей тока — индивидуальных ион-радикалов, заряды которых мигрируют в решетке как электрон и дырка. В результате уменьшается стационарная концентрация синглетных экситонов с переносом заряда (и интенсивность их флуоресценции) и увеличивается концентрация носителей заряда (растет фототок).

Аналогичные эффекты были обнаружены при фотолизе кристаллов тетрацена с примесью антрацена, нафталина, стильбена и пирена [38—40]. Они также объясняются влиянием поля на S—T_0-конверсию в экситонах с переносом заряда за счет $\Delta g\beta H$. Более подробно экспериментальные результаты по влиянию магнитного поля на фотофизические процессы в молекулярных твердых телах рассмотрены в обзоре [41].

Интересные результаты были получены Хаберкорном и др. [42] при импульсном лазерном облучении монокристалла антрацена с адсорбированными на поверхности молекулами тетраметилродамина В

$(CH_3)_2N$ ... $\overset{+}{N}(CH_3)_2$ ... O ... CO_2^-

Возбуждение осуществляли светом с λ полосы поглощения S_0—S_1 родамина; экспериментально детектировали фототок в кристалле и интенсивность замедленной флуоресценции антрацена. Схема протекающих процессов имеет следующий вид:

$$D_0/A_0 \xrightarrow{h\nu} {}^1D^*/A_0 \longrightarrow |D^{\dot{-}}A^{\dot{+}}|_S \overset{\text{СТВ}}{\longleftrightarrow} |D^{\dot{-}}A^{\dot{+}}|_T$$

$$|D^{\dot{-}}A^{\dot{+}}|_S \xrightarrow{k_S} D_0/A_0; \quad \xrightarrow{k_{\text{дисс}}} j; \quad |D^{\dot{-}}A^{\dot{+}}|_T \longrightarrow {}^3A^* \longrightarrow \Phi$$

где D/A обозначает донор, адсорбированный на поверхности акцептора.

Возбуждение родамина D_0 на поверхности антрацена A_0 рождает ион-радикальную синглетную пару, в которой электрон локализован на молекуле родамина, а дырка (катион-радикал антрацена) мигрирует по объему кристалла. Динамика миграции в принципе подобна молекулярной динамике пары в жидкости; ион-радикальная пара за счет СТВ претерпевает синглет-триплетную эволюцию и частично переходит в триплетную; последняя при обратном переносе электрона рождает молекулы антрацена в триплетном состоянии $^3A^*$. При встрече двух таких триплетных экситонов рождается синглетно возбужденная флуоресцирующая молекула антрацена (замедленная флуоресценция Φ). Диссоциация пар создает носители заряда, которые обеспечивают фотопроводимость j.

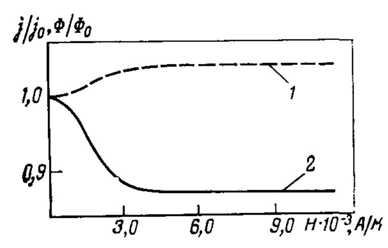


Рис. 1.8.

Зависимость относительных величин фототока (*1*) и замедленной флуоресценции (*2*) от напряженности магнитного поля при фотовозбуждении монокристалла антрацена с нанесенным родамином (поле параллельно оси *a* кристалла) [42].

В магнитном поле возрастает фототок и уменьшается интенсивность замедленной флуоресценции (рис. 1.8). Этот эффект легко объяснить влиянием поля на S—T-эволюцию пары электрон — дырка: поле отключает каналы S—T_+ и S—T_- уменьшает выход триплетных пар и триплетов антрацена; одновременно увеличивается вероятность конкурирующего процесса диссоциации пар и фототок. В согласии с этим механизмом эффект зависит от энергии СТВ в радикале родамина. В присутствии родамина-^{14}N напряженность поля, при которой достигается половинный эффект, составляет 2,3 мТ, а в присутствии родамина-^{15}N половинный эффект достигается в меньшем H (1,85 мТ); это соответствует меньшей энергии СТВ в радикале родамина-^{15}N, поэтому отключение каналов S—T_+ и S—T_- происходит раньше для радикальной пары с участием родамина-^{15}N.

Величина эффекта не зависела от энергии СТВ в катион-радикале антрацена — эффект был одинаков для $C_{14}H_{10}$ и $C_{14}D_{10}$. Это означает, что миграция дырки по кристаллу происходит быстро; время оседлой жизни дырки на каждой молекуле меньше времени синглет-триплетной эволюции, поэтому энергия СТВ быстро мигрирующей дырки усредняется до нуля.

Наблюдалась также зависимость эффекта поля от ориентации монокристалла в поле; это означает, что вклад в S—T-эволюцию вносят не только изотропная (фермиевская) часть СТВ, но и его анизотропная (дипольная) составляющая.

Магнитное поле влияет на выход кетильных радикалов при фотолизе бензофенона в углеводородах [43] и на выход триплетов при фотолизе активных центров фотосинтетических бактерий [44, 45]; предполагается, что и в этих случаях магниточувствительной стадией является триплет-синглетная эволюция радикальных и ион-радикальных пар. Высказано предположение, что влияние магнитного поля на фотосинтез обусловлено этим механизмом [46]. Не исключено также, что фотосенсибилизированная изомеризация пипериленов и стильбенов происходит с участием ион-

радикальных пар и обнаруженное ранее [47] влияние магнитного поля на этот процесс объясняется синглет-триплетной эволюцией пар.

При фотолизе в толуоле бензоилпероксида, сенсибилизированном хризеном (синглетный сенсибилизатор), в полях до 4,3 Т было обнаружено уменьшение выхода продукта клеточной рекомбинации фенилбензоата (до 8%) и увеличение выхода (до 2%) продуктов взаимодействия радикалов, избежавших рекомбинации, с растворителем (*о*-метилбифенил, *п*-метилбифенил). В этом случае синглет-триплетное превращение пары индуцируется Δg-механизмом; поле увеличивает скорость $S—T_0$-эволюции и изменяет конкуренцию процессов рекомбинации и диссоциации пар. В согласии с теорией эффект пропорционален $|\Delta g \beta H|^{1/2}$ [48].

Когда $S—T$-эволюция пар индуцируется разностью зеемановских энергий $\Delta g \beta H$, значительные эффекты можно ожидать лишь в очень сильных полях либо при больших значениях Δg (например в реакциях с участием ионов железа типа тех, о которых упоминалось в разд. 1.2); более подробное обсуждение прогнозов этих эффектов см. в [3], гл. XIV.

1.10. ВЛИЯНИЕ МАГНИТНОГО ПОЛЯ НА ПРОЦЕССЫ С УЧАСТИЕМ ТРИПЛЕТНЫХ МОЛЕКУЛ

Экспериментально это влияние обнаружено впервые в фотофизических процессах с участием ароматических молекул (тушение триплетов радикалами, триплет-триплетная аннигиляция) [49, 59]; имеется лишь один пример химической реакции — окисления триплетных ароматических молекул кислородом [51], однако и его следует рассматривать как аннигиляцию триплетов.

Обзор экспериментальных результатов можно найти в работах [29, 41]. Здесь мы кратко и по возможности в простой и доступной форме рассмотрим лишь физические механизмы влияния магнитного поля на процессы с участием триплетных молекул; понимание физического смысла явления дает возможность предсказывать, в каких процессах, при каких условиях и какой величины можно наблюдать магнитные эффекты. Начнем с анализа взаимодействия двух триплетов $(T+T)$. В фотофизике его называют аннигиляцией триплетов, так как результатом является рождение двух синглетных молекул — одной в возбужденном S и другой в основном состоянии S_0:

$$T + T \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftarrows}} (T\ T) \xrightarrow{k_2} S_1 + S_0$$

Аннигиляция триплетов обнаруживается по флуоресценции молекул S_1, которая спадает во времени со скоростью гибели триплетов (замедленная флуоресценция). Такие же процессы могут иметь место, если при взаимодействии двух триплетов образуются новые молекулы в синглетном состоянии; роль их может быть существенной, когда фотохимические реакции проводят при интенсивной накачке триплетов (лазерная и радиационная химия).

При встрече двух триплетов (в кристалле за счет миграции энергии возбуждения в виде триплетного экситона, в жидкости как за счет миграции энергии, так и за счет диффузионного перемещения частиц) образуется пара, в которой два спина с $\boldsymbol{S}=1$ комбинируются таким образом, что суммарный спин может принимать значение $\boldsymbol{S}=0$ (синглет), $\boldsymbol{S}=1$ (триплет) и $\boldsymbol{S}=2$ (квинтет). Полное число спиновых состояний пары с $l=\sum_{S=0}^{2} 2\boldsymbol{S}+1=1+3+5=9$. Скорость образования любого из этих состояний равна $^1/_9 k_1 n^2$, где n — концентрация триплетов; пара может либо распадаться на два триплета с константой k_{-1}, либо превращаться по синглетному каналу с вероятностью $k_2 S_l^2$, где S_l^2 — примесь синглетного состояния в любом из l состояний. Поэтому полная вероятность превращения пары по синглетному каналу равна

$$\sum_{l=1}^{9} \frac{k_2 S_l^2}{k_{-1} + k_2 S_l^2}$$

а константа скорости аннигиляции триплетов

$$k = \frac{1}{9} k_1 \sum_{l=1}^{9} \frac{k_2 S_l^2}{k_{-1} + k_2 S_l^2} \tag{23}$$

Экспериментально обнаружено, что интенсивность замедленной флуоресценции зависит от напряженности магнитного поля; вероятнее всего, что магниточувствительной стадией является превращение пары по синглетному каналу. Нетрудно видеть из (23), что k сильно зависит от того, как распределена синглетная компонента по девяти спиновым состояниям пары; если только одно из девяти состояний является чисто синглетным, то для него $S_l = 1$, а для других $S_l = 0$ и $k(1) = {}^1/_9 k_1 k_2/(k_{-1}+k_2)$; если же каждое содержит одинаковую примесь синглета, т. е. $S^2 = {}^1/_9$, то $k(9) = {}^1/_9\ k_1 k_2/(k_{-1} + {}^1/_9\, k_2)$. Очевидно, что $k(9)/k(1) > 1$, т. е. чем более равномерно синглетная компонента распределена по всем состояниям пары, тем выше константа скорости аннигиляции. Ясно, что магнитное поле может влиять на распределение примеси синглета по состояниям и, следовательно, влиять на константу скорости аннигиляции. Рассмотрим, как это происходит.

Внутри каждой триплетной молекулы имеется сильное диполь-ное взаимодействие двух неспаренных электронов, которое в отсутствие магнитного поля заставляет спины электронов ориентироваться вдоль молекулярных осей; это означает, что главные оси тензора дипольного взаимодействия совпадают с молекулярными осями (так бывает не всегда, но для плоских молекул это условие, как правило, выполняется). Мы будем рассматривать именно этот наиболее простой и распространенный случай.

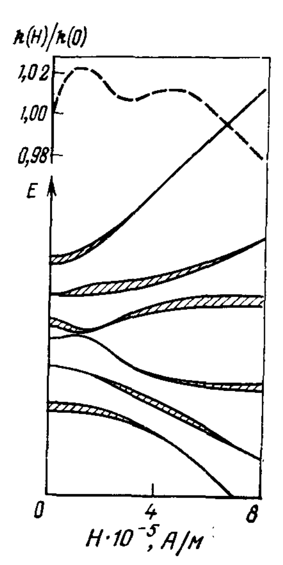


Рис. 1.9.

Зависимость энергии спиновых состояний пары триплетов (внизу) и относительной константы скорости аннигиляции (вверху) от напряженности поля. Высота заштрихованных областей пропорциональна примеси синглета в данном спиновом состоянии [52].

Пусть при встрече двух таких триплетов образуется пара, в которой ориентации молекулярных осей обоих молекул совпадают (это легко достигается в кристалле, но не в жидкости, где молекулярное вращение дезориентирует направления молекулярных осей). В такой паре тождественных триплетов имеется девять спиновых состояний, из которых только три содержат синглетную компоненту. Эти состояния соответствуют ориентации спина каждого из триплетов вдоль молекулярных осей, x, y, z, но в противоположных направлениях, так как спины их вычитаются и суммарный спин пары в этих состояниях равен нулю.

В магнитном поле неспаренные электроны каждого из триплетов испытывают уже два взаимодействия — дипольное и зеемановское. Теперь спин триплета ориентируется не вдоль молекулярных осей, а вдоль некоторого направления, которое определяется конкуренцией дипольного и зеемановского взаимодействий и зависит от взаимной ориентации молекулярных осей и магнитного поля. При образовании пары триплетов их спины комбинируются таким образом, что синглетная компонента появляется уже не в трех спиновых состояниях (как в нулевом поле), а распределяется по большему числу состояний. Максимальное число состояний, которые могут содержать синглетную компоненту, равно шести. В сильном поле спины обоих триплетов ориентируются вдоль направления поля и синглетная компонента сохраняется лишь в двух из девяти спиновых состояний.

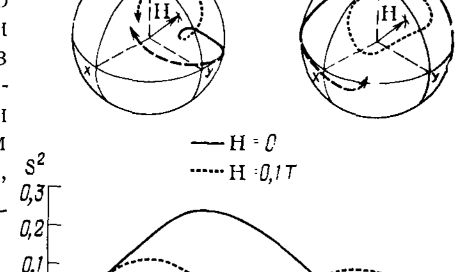
Таким образом, число состояний пары, содержащих синглетную компоненту, зависит от поля: в нулевом поле оно равно трем, в промежуточных полях (когда зеемановское взаимодействие сравнимо с дипольным) оно возрастает до шести, а в сильных полях снова уменьшается до двух. Поэтому константа скорости аннигиляции триплетов должна сначала расти с увеличением поля, а затем падать и в сильных полях достигать значения, меньшего, чем в нулевом поле.

Строгое решение задачи о поведении суммарного спина пары триплетов требует вычисления собственных спиновых функций системы со спин-гамильтонианом, включающим дипольное и зеемановское взаимодействие электронов; его можно найти в работах [52, 53]. Для иллюстрации строгого решения на рис. 1.9 изображена зависимость энергии шести (из девяти) спиновых состояний от напряженности поля, а также примесь синглетной компоненты в этих состояниях. Видно, что с увеличением поля число состояний, содержащих синглетную компоненту (или, другими словами, число каналов реакции) изменяется в ряду 3—6—2.

Экспериментальные результаты согласуются с предсказаниями теории; из сопоставления теории и эксперимента можно определить параметры дипольного взаимодействия D и E. Как правило, они совпадают со значениями D и E, найденными для триплетных молекул независимо методом ЭПР; это означает, что физический механизм и теория правильны.

Строгое решение точно передает поведение спина системы и распределение синглетной компоненты по спиновым состояниям, однако при этом теряется наглядность. К сожалению, простые векторные диаграммы (подобные тем, которые мы использовали для описания спиновых состояний радикальной пары) не всегда удается применить для описания системы из четырех электронов, испытывающих зеемановское и дипольное взаимодействие. Лишь в двух предельных случаях (нулевое поле, когда нет зеемановского взаимодействия, и сильное поле, когда можно пренебречь дипольным взаимодействием по сравнению с зеемановским) можно дать наглядное представление об ориентации спинов в паре триплетов.

Причина состоит в том, что в системе с зеемановским и дипольным взаимодействием собственные спиновые функции спин-гамильтониана системы не являются собственными функциями квадрата полного спина S^2, так как оператор энергии (спин-гамильтониан) не коммутирует с оператором S^2. Поэтому энергия и спин в одном и том же состоянии не могут быть одновременно строго определенными и сохраняющимися величинами. Другими словами, в определенном энергетическом состоянии спин может принимать различные значения, и наоборот, один и тот же спин (например, $S=0$) может быть представлен в различных энергетических состояниях. Последнее как раз и означает, что синглетная компонента распределена по различным состояниям пары и что аннигиляция происходит из каждого состояния с вероятностью, пропорциональной примеси синглетной компоненты в этом состоянии. Как уже отмечалось,



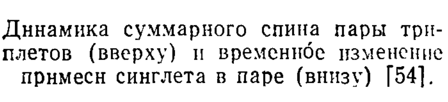


Рис. 1.10.

Динамика суммарного спина пары триплетов (вверху) и временно́е изменение примеси синглета в паре (внизу) [54].

здесь в общем случае трудно дать классический аналог поведения спина, важно лишь усвоить общую идею, что в паре двух триплетов спины могут ориентироваться многообразными способами и давать суммарный нулевой спин независимо от того, в каком энергетическом состоянии находится пара. Ясно, что и в этих системах запрет по спину выполняется строго, а магнитное поле влияет на число каналов реакции, разрешенных по спину.

Пара двух триплетов в момент образования является неравновесной системой, так как в ней появляются новые, объединенные спиновые состояния, а спины каждого из партнеров пары распределены еще по состояниям изолированных триплетов. Поэтому в момент контакта двух триплетов начинается эволюция спиновых состояний (аналогичная синглет-триплетной эволюции в радикальной паре) и изменение суммарного спина. На рис. 1.10 представлены результаты расчета на ЭВМ спиновой динамики для пары триплетов антрацена; для каждого из партнеров направление спина (вектора) во времени изображается точкой на поверхности сферы, оси которой x, y, z совпадают с молекулярными осями.

Видно, что динамика движения спинов в полях $H=0$ и $H=0{,}1$ Т сильно различается. Доля синглетной компоненты изменяется во времени периодически (как и в случае синглет-триплетной эволюции радикальной пары). Максимальная амплитуда больше в поле с $H=0$ по сравнению с полем с $H=0{,}1$ Т (в согласии с рис. 1.9); различаются и периоды осцилляции. Очевидно, что для проявления магнитных эффектов необходимо, чтобы характеристическое время превращения пары триплетов (например, их аннигиляции) было сравнимо с периодом спиновой эволюции пары и составляло $10^{-10} \div 10^{-9}$ с.

Этот механизм влияния магнитного поля на процессы с участием триплетных молекул был предложен Меррифилдом [55]; физически он достаточно обоснован и подтвержден многочисленными экспериментами. Механизм Меррифилда описывает также влияние магнитного поля на тушение триплетных состояний радикалами (реакция $T+D$); в этом случае спиновая эволюция, индуцируемая дипольным и зеемановским взаимодействием, происходит между дублетными и квартетными состояниями пары (TD). Теория правильно предсказывает наблюдаемое экспериментально уменьшение константы скорости тушения с ростом напряженности магнитного поля.

В жидкости время контакта пары триплетов (или пары $T+T$) гораздо меньше, чем время спиновой эволюции, поэтому механизм Меррифилда не эффективен. Эткинс и Эванс предложили другой механизм влияния магнитного поля на процессы с участием триплетных молекул в жидкости [56]. Рассмотрим его на примере аннигиляции триплетов. Последовательность событий, которая приводит к зависимости реакции от поля, можно представить следующим образом. Триплеты, сталкиваясь в пáрах, реагируют по синглетному каналу (аннигиляция), в результате оставшиеся пары имеют дефицит синглетного состояния. Поскольку время контакта пар в жидкости мало, они не успевают восстановить этот дефицит за счет спиновой эволюции по механизму Меррифилда и диссоциируют. Триплеты, покинувшие пару, совершают диффузионные путешествия, а затем с некоторой вероятностью возвращаются снова в исходную пару. За время путешествия молекулярное вращение триплетов модулирует дипольное взаимодействие электронов и индуцирует электронную релаксацию. Благодаря этому после возвращения в исходную пару спины двух триплетов снова могут комбинироваться так, чтобы дать суммарный нулевой спин. Таким образом, в паре повторно встречающихся триплетов дефицит синглетного состояния частично восстанавливается. Молекулярная динамика такой пары такая же, как и динамика радикальной пары, а спиновая динамика осуществляется через электронную релаксацию в диффундирующих триплетах. Зависимость спиновой динамики от магнитного поля возникает из зависимости времени электронной релаксации от магнитного поля.

Механизм Эткинса и Эванса предсказывает монотонное уменьшение константы скорости аннигиляции триплетов $(T+T)$ и тушения триплетов радикалами $(T+D)$ с ростом напряженности магнитного поля; это предсказание находится в согласии с результатами фотофизических экспериментов [57]. Однако этот механизм может реализоваться и в химических реакциях (например, присоединение радикала к триплетной молекуле или карбену, синтез новой синглетной молекулы из двух триплетов, окисление триплетных молекул или карбенов молекулярным кислородом и др.).

1.11. О МАГНИТОБИОЛОГИИ И МАГНИТОМЕДИЦИНЕ

Вопрос о влиянии магнитного поля на химические и биохимические процессы имеет давнюю и богатую историю. Получен большой и часто противоречивый материал по магнитобиологии и магнитомедицине; в нем много наивного, физически необоснованного и ошибочного. Однако имеется также значительный материал, надежно и убедительно показывающий, что магнитные эффекты в биохимических процессах вполне реальны и иногда значительны.

В принципе имеется два типа физических механизмов, которые могут приводить к магнитным эффектам в биологии и медицине — молекулярные и макроскопические. Молекулярные механизмы были рассмотрены выше и связаны с изменением спина в элементарных реакциях радикалов, ионов и триплетных молекул. Они могут проявляться в процессах переноса электрона по цепи цитохромов и в сопряженных с ними реакциях фосфорилирования, в ферментативных реакциях, в окислительно-восстановительных реакциях с участием ионов железа и меди, в процессах фотосинтеза и т. д. Как показывают экспериментальные результаты, обобщенные в ряде монографий по магнитобиологии [58, 59],

влияние магнитного поля оказывается наиболее существенным именно в этих биохимических процессах (или в таких органеллах, например в митохондриях, где эти процессы протекают).

Так, при окислении субстратов фотосинтетическими бактериями было обнаружено, что в магнитном поле уменьшается выход триплетных молекул Р-870 [45]. Предполагается, что перенос электрона в возбужденном состоянии от Р-870 к бактериофеофитину создает ион-радикальную пару в синглетном состоянии, в которой происходит синглет-триплетное превращение со скоростью, зависящей от поля вследствие СТВ и Δg в паре. По этой причине выход триплетов при диспропорционировании пары будет зависеть от поля; именно так авторы [45] объяснили магнитные эффекты при бактериальном фотосинтезе. Аналогичным образом — переходами между спиновыми состояниями пары $|Fe^{3+}\ O_2^-|$ — авторы [60] объяснили обнаруженное ими влияние магнитного поля на скорость выделения кислорода при разложении H_2O_2 железосодержащим ферментом каталазой.

Однако такого типа молекулярные механизмы вряд ли играют значительную роль в магнитобиологии, поскольку создаваемые ими эффекты невелики (см. приводившиеся ранее количественные оценки); кроме того, имеются и другие причины (например, короткие времена электронной релаксации в ионах металлов), которые мешают проявляться молекулярным механизмам и сильно ослабляют их эффективность.

Макроскопические, или надмолекулярные, механизмы характерны для процессов с участием больших молекул (с молекулярной массой в несколько миллионов) или органелл (микрокристаллов, митохондрий, мембран и т. д.). Если такие частицы обладают большой анизотропией магнитной восприимчивости, то энергия их магнитного взаимодействия с постоянным полем сравнима с тепловой энергией, поэтому такие частицы могут ориентироваться или деформироваться в магнитном поле (подобно тому, как ориентируются жидкие кристаллы). Эффект на примере гипотетического микрокристалла, состоящего из групп $—CH_2—$ с магнитной анизотропией $\chi_M \approx 10^{-5}$ см³, был оценен Франкевичем [61]; такой кристалл ориентируется в поле $H=0{,}1$ Т при содержании в нем 10^{11} групп $—CH_2—$; это соответствует объему 10^{-12} см³ (или линейным размерам 10^{-4} см).

Явление ориентации кристаллов (например, антрацена) используется физиками для определения кристаллографических осей. При кристаллизации в магнитном поле зародыши могут ориентироваться полем, поэтому структура и свойства твердого тела, образующегося при росте таких ориентированных зародышей, могут быть чувствительными к магнитному полю. Ориентация больших биомолекул и целых клеток в магнитном поле наблюдали экспериментально Геацинтов с сотр. [62] по поляризации флуоресценции. Очевидно, что в биологических системах имеется достаточно много разнообразных структурных элементов

(макромолекул, мембран, глобул и т. д.), обладающих большой анизотропией магнитной восприимчивости. Под влиянием магнитного поля эти элементы могут ориентироваться или деформироваться, в результате чего могут немного измениться их свойства и реакционная способность. Возможно, что по этой причине магнитное поле может влиять на активность ферментов, денатурацию белков, расплетание молекул ДНК, проницаемость мембран, растворение тромбов и т. д. Такой же эффект можно ожидать от переменных полей, однако в этом случае главная роль принадлежит не магнитной, а электрической компоненте поля, которая взаимодействует с электрическими диполями молекул и надмолекулярных образований.

Два типа физических механизмов, о которых шла речь выше, могут служить лишь основой для объяснения известных и поисков новых магнитобиологических и магнитомедицинских эффектов; они являются тем фундаментом, на котором можно строить серьезные научные исследования в этой области.

1.12. ХИМИЧЕСКАЯ ПОЛЯРИЗАЦИЯ ЭЛЕКТРОНОВ

Четвертым замечательным эффектом, имеющим спиновое происхождение, является химическая поляризация электронов (ХПЭ). Оно состоит в создании сверхравновесной заселенности электронных зеемановских уровней радикалов и проявляется в их спектрах ЭПР как аномально сильное поглощение (когда сильно заселен нижний зеемановский уровень) или эмиссия (когда сильно заселен верхний зеемановский уровень). Это явление имеет много общего с ХПЯ.

В настоящее время однозначно установлено, что ХПЭ возникает по двум физическим механизмам: в радикальных парах и в реакциях триплетных молекул.

Главный механизм создания электронной поляризации в радикальных парах — синглет-триплетное смешение, которое индуцируется разностью ларморовских частот прецессии электронов. Эта разность, как было показано ранее, вызвана различием g-факторов радикалов и сверхтонким взаимодействием электронов с ядрами.

При $S—T_0$-эволюции полное число электронов с α- и β-спинами сохраняется, т. е. $S—T_0$-эволюция в радикальной паре не создает избыточного числа электронов с α- или β-спинами; она только перераспределяет эти спины между партнерами пары. Так, если создается интегральная поляризация, то это означает, что один из радикалов пары имеет избыток α- (или β-) спинов; тогда другой радикал имеет такой же избыток β- (или α-) спинов. Значения электронной поляризации обоих радикалов одинаковы, но противоположны по знаку.

Если поляризация мультиплетная, то α- и β-спины распределены поровну между радикалами-партнерами, но в каждом из

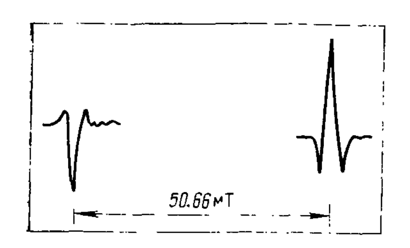


Рис. 1.11.

Спектр ХПЭ атома водорода.

партнеров распределение α- и β-спинов зависит от ядерно-спинового состояния радикала. Так, в атоме водорода, выходящем из радикальной пары, α-спин уходит предпочтительно с ядром α_n, а β-спин — с ядром β_n. Предпочтительное заселение спиновых состояний $\alpha\alpha_n$ и $\beta\beta_n$ приводит к мультиплетному эффекту ЕА в спектре ЭПР атома водорода (рис. 1.11). Интегральная поляризация создается при условии, что главный вклад в $S-T_0$-эволюцию вносит разность g-факторов радикалов. Мультиплетная поляризация возникает в тех случаях, когда главный вклад вносит СТВ.

Поляризация электронов, возникающая по триплетному механизму, строго говоря, не является химической. Она возникает в триплетных молекулах вследствие того, что при переходе молекулы из возбужденного синглетного состояния в триплетное скорость заселения подсостояний T_+, T_0 и T_- различны (из-за анизотропии спин-орбитального взаимодействия); кроме того, скорости дезактивации (релаксации) этих подсостояний также различаются (из-за анизотропии дипольного взаимодействия). Это приводит к неравновесной заселенности подсостояний $T_\pm$ и T_0 триплетной молекулы. Если такая триплетная молекула реагирует с образованием двух радикалов, то неравновесная заселенность переносится в радикалы и обнаруживается в спектрах ЭПР этих радикалов. Необходимо лишь, чтобы характеристическое время химической реакции триплетной молекулы было короче времени спин-решеточной релаксации этой молекулы; другими словами, нужно, чтобы молекула с неравновесной заселенностью триплетных подсостояний перенесла эту неравновесность в радикалы раньше, чем она ее потеряет вследствие спин-решеточной релаксации.

Характерные признаки ХПЭ, возникающей по триплетному механизму, следующие. Во-первых, оба радикала имеют поляризации одинаковых величин и знаков. Наиболее подробно исследована ХПЭ при фотолизе карбонильных соединений, в которых $D>0$ и сильнее заселяется T_+-подуровень триплетной молекулы; при реакции ее образуются радикалы с инверсной заселенностью верхнего зеемановского уровня и с эмиссионным спектром ЭПР. Во-вторых, поляризация не зависит от энергии СТВ и g-факторов радикалов. В-третьих, спад поляризации происходит за время спин-решеточной электронной релаксации в радикалах. На основании этих признаков легко различить ХПЭ, возникшую в радикальных парах и в триплетных молекулах.

Теория ХПЭ, свойства и химические аспекты явления ХПЭ подробно и полно изложены в монографии [14].

* *
*

Резюмируя изложенное, можно сказать, что магнитные взаимодействия управляют поведением спина в химических реакциях и поэтому существенно влияют на направление и конкуренцию элементарных реакций. Наиболее важное значение имеют два взаимодействия: зеемановское и сверхтонкое электрон-ядерное.

В реакциях с участием триплетных молекул существенную роль играет также дипольное взаимодействие электронов (если, конечно, оно достаточно велико и не усредняется полностью молекулярным вращением). Физические механизмы проявления этих взаимодействий в реакциях, природа и величины производимых ими эффектов рассмотрены в этой статье.

Исследование поведения спина в химических реакциях составило новую область — физическую химию спиновых явлений. К наиболее крупным результатам этой области относятся химическая поляризация электронов и ядер, открытие нового типа изотопного эффекта, установление физических механизмов влияния внешнего магнитного поля на химические реакции, открытие радиочастотной генерации в химических реакциях. Эта область физической химии родилась совсем недавно и имеет широкие перспективы и в фундаментальном и в прикладном аспектах.

1.13. ЛИТЕРАТУРА

1. **Atkins P.** Molecular quantum mechanics. Oxford Press, 1970, 670 p.
2. **Керрингтон А., Мак-Лечлан Э.** Магнитный резонанс и его применение в химии. М., Мир, 1970.
3. **Бучаченко А. Л.** Химическая поляризация электронов и ядер. М., Наука, 1974. 244 с.
4. **Noyes R.** — Progress in reaction kinetics, 1961, v. 1, p. 131.
5. **Kaptein R., Oosterhoff L.** — Chem. Phys. Lett., 1969, v. 4, p. 195, 214.
6. **Closs G.** — J. Amer. Chem. Soc., 1969, v. 91, p. 4552, 4554.
7. **Adrian F.** — J. Chem. Phys., 1970, v. 53, p. 3374.
8. **Buchachenko A. e. a.** — Org. Magn. Res., 1973, v. 5, p. 247.
9. Chemically induced magnetic polarization, ed. by G. Closs and A. Lepley, Wiley, N. Y., 1973.
10. **Closs G.** — Advances in magnetic resonance, 1974, v. 7, p. 157.
11. **Lawler R.** — Progress in nuclear magnetic resonance spectroscopy, 1973, v. 9, p. 147.
12. **Kaptein R.** — Adv. Free Radical Chem., 1975, v. 5, p. 381.
13. **Бучаченко А. Л.** — Усп. хим., 1976, т. 45, с. 761.
14. **Бучаченко А. Л., Сагдеев Р. З., Салихов К. М.** Магнитные и спиновые эффекты в химических реакциях. Новосибирск, Наука, 1978. 497 с.
15. **den Hollander J.** — In: CIDNP and rate processes of radicals. PhD Thesis, Leiden, 1976.
16. **Closs G., Doubleday C.** — J. Amer. Chem. Soc., 1972, v. 94, p. 9248; 1973, v. 95, p. 2735.
17. **Dushkin A. B., Grishin Yu. A., Sagdeev R. Z.** — Chem. Phys. Lett., 1978, v. 55, p. 174.
18. **Гришин Ю. А., Душкин А. В., Сагдеев Р. З.** Авт. свид. № 594469; 1978 (СССР).
19. **Померанцев Н. М., Рыжков В. М., Скроцкий Г. В.** Физические основы квантовой магнитометрии. М., Наука, 1972. 280 с.
20. **Журавлев А. Г., Бердинский В. Л., Бучаченко А. Л.** — Письма в ЖЭТФ, 1978, т. 28, с. 150.
21. **Бердинский В. Л., Бучаченко А. Л., Першин А. Д.** — ТЭХ, 1976, т. 12, с. 666.

22. **Lawler R., Evans G.** — Ind. Chim. Belge, 1971, v. 36, p. 1087.
23. **Бучаченко А. Л. и др.** — Докл. АН СССР, 1976, т. 228, с. 379.
24. **Sagdeev R. e. a.** — Chem. Phys. Lett., 1977, v. 48, p. 89.
25. **Тарасов В. Ф.** — ЖФХ, 1980, т. 54, с. 1270.
26. **Бучаченко А. Л.** — ЖФХ, 1977, т. 51, с. 2461.
27. **Галимов Э. М.** — Геохимия, 1979, № 2, с. 274.
28. **Сагдеев Р. З. и др.** — Письма в ЖЭТФ, 1972, т. 16, с. 599.
29. **Сагдеев Р. З., Салихов К. М.; Молин Ю. Н.** — Усп. хим., 1977, т. 46, с. 569.
30. **Brocklehurst B. e. a.** — Chem. Phys. Lett., 1974, v. 28, p. 361.
31. **Brocklehurst B.** — Chem. Phys. Lett., 1976, v. 44, p. 245.
32. **Brocklehurst B.** — J. Chem. Soc. Far. Trans. II, 1976, v. 72, p. 1869.
33. **Dixon R. e. a.** — Chem. Phys. Lett., 1977, v. 47, p. 108.
34. **Dixon R. e. a.** — Can. J. Chem., 1977, v. 55, p. 2093.
35. **Schulten K. e. a.** — Z. Phys. Chem., 1976, Bd NF101, S. 371.
36. **Michell-Beyerle M. e. a.** — Chem. Phys., 1976, v. 17, p. 139.
37. **Франкевич Е. Л., Балабанов Е. И.** — Письма в ЖЭТФ, 1965, т. 1, с. 33.
38. **Румянцев Б. М., Лесин Е. Л., Франкевич Е. Л.** — ХВЭ, 1977, т. 11, с. 132.
39. **Франкевич Е. Л., Румянцев Б. М., Лесин В. И.** — ХВЭ, 1977, т. 11, с. 43.
40. **Франкевич Е. Л. и др.** — Опт. спектр., 1977, т. 42, с. 905.
41. **Соколик И. А., Франкевич Е. Л.** — УФН, 1973, т. 111, с. 261.
42. **W. Bube e. a.** — Chem. Phys. Lett., 1977, v. 50, p. 389.
43. **Staerk H., Naqvi R.** — Chem. Phys. Lett., 1977, v. 50, p. 389.
44. **Blankenship R. A. e. a.** — BBA, 1977, v. 461, p. 297.
45. **Hoff A. e. a.** — BBA, 1977, v. 460, p. 547.
46. **Habercorn R., Michel-Beyerle M.** — FEBS Letters, 1977, v. 75, p. 6.
47. **Gupta A., Hammond G.** — J. Chem. Phys., 1972, v. 57, p. 1789.
48. **Tanimoto Y. e. a.** — Chem. Phys. Lett., 1976, v. 41, p. 267.
49. **Johnson R. e. a.** — Phys. Rev. Lett., 1967, v. 19, p. 285.
50. **Ern V., Merrifield R.** — Phys. Rev. Lett., 1968, v. 21, p. 609.
51. **Франкевич Е. Л., Соколик И. А.** — ХВЭ, 1972, т. 6, с. 433.
52. **Merrifield R.** — Pure Appl. Chem., 1971, v. 27, p. 481.
53. **Swnberg C., Geacintov N.** — In: Organic Molecular Photophysics, v. 1, ed. by J. Birks, Ch. 10, Wiley, 1973.
54. **Avakian P., Suna A.** — Mat. Res. Bull., 1971, v. 6, p. 891.
55. **Merrifield R.** — J. Chem. Phys., 1968, v. 48, p. 4318.
56. **Atkins P., Evans G.** — Mol. Phys., 1975, v. 29, p. 921.
57. **Atkins P., Lambert T.** — Ann. Rep. Chem. Soc., A1975, p. 65.
58. Влияние магнитных полей на биологические объекты/Под ред. Ю. А. Холодова. М., Наука, 1971.
59. **Дубов А. П.** Геомагнитное поле и жизнь. Л., Гидрометеоиздат, 1974. 215 с.
60. **Вайнер Л. М. и др.** — Биофизика, 1978, т. 23, с. 234.
61. **Франкевич Е. Л.** — ТЭХ, 1977, т. 13, с. 690.
62. **Geacintov N.** — BBA, 1972, v. 267, p. 65.

MAGNETIC INTERACTIONS IN CHEMICAL REACTIONS

A. L. Buchachenko

Summary

A new field of physical chemistry concerned with magnetic interactions and behaviour of spins and magnetic moments of electrons and nuclei in chemical reactions in considered. The most important results of magnetic interactions are the chemically induced dynamic polarization of electrons and nuclei, the magnetic isotope effect, the influence of the magnetic field on chemical reactions and radiowave stimulated emission radiation induced by chemical reactions. The theory, physical mechanisms and experimental demonstrations of these phenomena are discussed as well as their importance for adjacent fields of physics, chemistry, biology and engineering.

УДК 541.127:54-122:536.75

2. СТАТИСТИЧЕСКИЕ МОДЕЛИ В ДИНАМИКЕ ЭЛЕМЕНТАРНЫХ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

Е. Е. Никитин, Л. Ю. Русин

Институт химической физики АН СССР

Развитие химической кинетики от науки описательной до науки количественной неразрывно связано с углублением наших знаний об элементарном акте химического превращения. До последнего времени единственным параметром, характеризующим элементарный акт, была константа скорости реакции, представляемая обычно в аррениусовской форме $k(T)=A\exp(-E_0/kT)$. Предэкспонент A и энергия активации E_0 должны в общем случае однозначно характеризовать элементарную реакцию, и эти параметры можно считать не зависящими от температуры T в сравнительно широком интервале. Экспоненциальная зависимость скорости от температуры является следствием существования в реагирующей системе равновесного — максвелл-больцмановского — распределения реагентов по энергиям. Для того чтобы равновесие не нарушалось, процессы, поддерживающие это распределение, — так называемая тепловая релаксация — должны протекать заметно быстрее реакции, стремящейся его нарушить. Другими словами, характерное время реакции $\tau_р$ должно быть большим по сравнению с характерным временем релаксации $\tau_{рел}$. Условие $\tau_р \gg \tau_{рел}$ определяет обширный класс так называемых равновесных реакций. Константы скорости таких реакций могут быть вычислены в рамках метода переходного состояния.

Положение существенно изменилось с началом исследований быстрых реакций, скорости которых соизмеримы со скоростями релаксации. К ним относятся процессы в ударных волнах и пламенах, в атмосфере и низкотемпературной плазме, а также реакции, индуцированные лазерным излучением. Эти и другие особо быстрые процессы в экстремальных условиях, создаваемых или используемых современной техникой, требуют для своей интерпретации и расчета кинетики знания неравновесных функций распределения. Поскольку эти функции уже не являются больцмановскими, то и аррениусовское выражение для константы скорости оказывается несправедливым. Это связано с тем, что средняя энергия молекул теперь не определяет однозначно число реакционноспособных молекул, т. е. исчезает само понятие температуры. Таким образом, весь огромный экспериментальный материал по константам, систематизированный в справочниках в виде переч-

ня параметров A и E_0, оказывается практически бесполезным в применении к быстрым (или неравновесным) реакциям.

Выход из этого положения возможен только на пути экспериментального или теоретического определения неравновесных функций распределения, формирующихся в результате конкуренции релаксационных и химических процессов. Вместо обычных уравнений кинетики, содержащих константы скорости различных элементарных реакций, приходится пользоваться гораздо более общими — так называемыми обобщенными уравнениями Больцмана, описывающими микроскопическую кинетику. Вместо полных концентраций реагентов искомыми величинами теперь являются заселенности различных квантовых состояний молекул. Кинетическими же параметрами служат не константы скорости, имеющие макроскопический смысл, а сечения столкновений, приводящих к обмену энергии или к реакции.

Формально эти сечения вводятся в химической кинетике в полной аналогии с этими же понятиями в атомной или ядерной физике, а общий метод их расчета дается теорией молекулярных столкновений. В рамках качественных представлений сечение определенного процесса — это эффективная площадь мишени одного партнера по столкновению, в которую необходимо «попасть» другому партнеру для того, чтобы произошел этот процесс. Поскольку на рассматриваемом микроскопическом уровне процесс характеризуется квантовыми состояниями i и f реагентов и продуктов, а также относительной скоростью v, сечение σ зависит от этих параметров, $\sigma=\sigma_{if}(v)$. Общая схема описания неравновесных реакций может быть представлена в следующем виде.

1. Определение (теоретическое или экспериментальное) сечений молекулярных столкновений и формулировка микроскопических кинетических уравнений.

2. Решение этих уравнений с целью определения неравновесных функций распределения.

3. Расчет по найденным функциям распределения и сечениям реакций макроскопических скоростей реакций.

Видно, что конечной цели — вычислению скорости неравновесной реакции — предшествуют два этапа: определение сечений и решение уравнений Больцмана. Для равновесных реакций эти два этапа также существуют, но их можно обойти, так как функции распределения известны заранее.

Поскольку в основе формулировки кинетических законов неравновесных реакций лежит информация о сечениях, возникает вопрос о ее источниках. Экспериментальное определение сечений возможно только в тех случаях, когда реагенты и продукты задаются и фиксируются в определенных квантовых состояниях или, по крайней мере, в узкой полосе таковых. Частичная реализация таких экспериментальных требований стала возможной с развитием новых методов исследований элементарных реакций. К этим методам относится, например, импульсный фотолиз с наносекундным

разрешением по времени регистрации продуктов. Особенно перспективным детектором в этом случае является индуцированная лазером флуоресценция частиц, позволяющая определить внутренние состояния продуктов реакции. Из других оптических методов следует упомянуть двойной оптический резонанс, позволяющий вычислить скорости передачи энергии при столкновениях, а также методы определения внутренних состояний молекул, образующих хемолазерную среду.

Однако наиболее полные сведения в этой области могут быть получены из экспериментов по рассеянию молекулярных пучков. В этих экспериментах используется целая группа методов (зачастую сильно отличающихся друг от друга) для исследования взаимодействия атом — атом, атом — молекула, молекула — молекула, атом — ион, ион — молекула, ион — ион и, наконец, атом, ион, молекула — фотон. Информацию, получаемую из рассеяния молекулярных пучков, составляют полные сечения процессов, распределения продуктов по углам разлета, скоростям и внутренним состояниям, а также в ряде случаев — зависимости сечения от взаимной ориентации реагентов. Здесь мы имеем дело по существу с химическим процессом при одном столкновении (single collision chemistry). Поскольку этот акт не усложнен последующими молекулярными столкновениями, удается получить информацию о движении атомов сталкивающихся молекул, управляемом меж- и внутримолекулярным взаимодействиями. Это новое направление в кинетике химических реакций и определяется как динамика элементарных процессов.

В области теории возникновение нового направления проявилось в исследованиях, направленных на расчет сечений элементарных химических реакций, в области эксперимента — в рождении специфических методов, позволяющих измерять те же величины, которыми оперирует теория. «Общий язык» эксперимента и теории позволил кокретизировать теоретические модели исследуемых процессов. Задача о расчете сечения реакции при известных взаимодействиях между атомами — это типичная задача механики многих частиц. Для каждой конкретной системы она может быть решена числовыми методами на современных ЭВМ. Однако это долгий и громоздкий процесс, и на фоне огромного числа известных элементарных реакций получаемая таким путем информация остается чрезвычайно бедной. Поэтому до сих пор не прекращаются попытки моделирования динамики элементарных актов с целью получения приближенных, но общих и простых закономерностей.

В основе одной, возможно, самой общей модели, лежит предположение о том, что детерминированное динамическое описание движения системы атомов в одной или двух взаимодействующих молекулах может быть с достаточной точностью заменено вероятностным статистическим описанием. Эта идея, введенная в химическую кинетику еще в начале 30-х годов в связи с описанием ки-

нетики мономолекулярных реакций, вновь привлекла внимание в последние 10—15 лет для описания би- и тримолекулярных реакций. Ее основное физическое содержание состоит в том, что при столкновении молекул образуется комплекс или, как это принято говорить в ядерной физике, составная система. Движение атомов в комплексе управляется вероятностными законами при дополнительных ограничениях, налагаемых общими и строгими динамическими законами сохранения. Этого предположения достаточно, чтобы формальные выводы общей теории столкновений сформулировать в виде простых результатов, пригодных для расчета сечений широкого класса элементарных процессов. Таким образом, статистические модели заслуживают, по нашему мнению, специального отдельного рассмотрения как одно из приближений динамики элементарных реакций.

Заранее ясно, что статистическое приближение удовлетворительно описывает далеко не все типы реакций. Однако даже и для таких реакций результаты статистической теории полезны при описании их динамики в качестве начального приближения, подлежащего дальнейшему уточнению. На этом основан сформулированный недавно так называемый теоретико-информационный подход, использующий некоторые методы теории информации для описания характеристик элементарного процесса. Анализируются отличия «истинной» (экспериментально измеренной или достаточно точно рассчитанной) зависимости от теоретически ожидаемой (так называемой априорной). Для построения такой априорной зависимости используется статистическое приближение, которое уточняется дополнительной теоретической или экспериментальной информацией. При этом оказывается, что полная модель исследуемого процесса может быть составлена с использованием незначительного числа дополнительных параметров, учитывающих вновь привлекаемую информацию. Например, теоретико-информационный анализ предлагает описывать ряд динамических величин — сечения, функции распределения продуктов реакции по состояниям и др.— функциями, вычисленными в статистической модели и несколько «подправленными» введением некоторых дополнительных параметров. Теоретико-информационный синтез позволяет восстановить динамические величины по их известным средним значениям. Хотя в настоящее время существуют веские аргументы для критики этого подхода в плане его общности, простота теоретико-информационного метода и его эффективность в смысле сжатия информации о динамике элементарного акта привела к широкому использованию его при изучении химических элементарных процессов.

Из общего круга вопросов, связанных со статистическим подходом к динамике элементарных реакций, в этом обзоре рассматриваются лишь те, которые особенно часто обсуждаются в последнее время. К ним относятся обоснование статистических моделей, исследование связи статистического приближения с общей теорией молекулярных столкновений и теоретико-информационный подход. В качестве иллюстрации теории выбраны элементарные химические процессы, подробно исследованные к настоящему времени в молекулярных пучках. При этом мы специально выделили простейшие реакции, протекающие через образование трехатомных комплексов и обнаруживающие статистическое поведение (вопреки все еще существующим представлениям о необходимости наличия в статистической системе большого числа степеней свободы). На этих примерах продемонстрированы возможности теории в расчете сечений реакций и функций распределения продуктов по состояниям.

СОДЕРЖАНИЕ

2.1. ВВЕДЕНИЕ

Среди многообразия элементарных химических реакций, известных в настоящее время, имеется большая группа процессов, идущих с образованием промежуточных комплексов. Подобные реакции протекают как в газовой, так и в конденсированной фазах, причем в различных случаях в понятие комплекса вкладывается различное содержание. Наиболее точно это понятие определено для газовых реакций, где под комплексом можно понимать любые молекулярные образования, существующие время, меньшее среднего времени между столкновениями, и поэтому не взаимодействующие с остальной системой. В конденсированных фазах в понятие комплекса необходимо включать, кроме собственно реагирующих частиц, и некоторую область ближайшего к ним окружения. Неопределенность последней и не позволяет ввести однозначного определения комплекса.

В случае газовых реакций молекулярные системы, образованные при столкновении молекул, часто называют столкновительными комплексами (collision complex). Образование и распад подобных комплексов описывается общей теорией столкновений, которая основана на динамическом исследовании элементарного процесса [1]. Однако в ряде случаев для равновесных химических

реакций удается ограничиться упрощенной картиной элементарного акта, привлекая метод переходного состояния, или активированного комплекса (activated complex) [2].

В последние годы кроме понятий столкновительного и активированного комплекса все шире используется понятие долгоживущего комплекса (long-lived complex), который определяется как столкновительный комплекс со временем жизни τ^*, заметно превышающим период его вращения $\tau_{вр}$ ($\tau_{вр} \approx 10^{-11}$ с). Кажется естественным предположить, что если τ^* намного превосходит $\tau_{вр}$, то перераспределение энергии в комплексе, а также его распад не требует полного динамического описания, а может основываться на статистическом приближении. Это, конечно, сильно облегчает интерпретацию экспериментальных результатов и является достаточным основанием для отдельного рассмотрения процессов, протекающих через образование долгоживущих комплексов.

Этой теме и посвящен настоящий обзор. Схема его построения ясна из приведенного выше содержания. Здесь же мы только отметим, что использованный в статье экспериментальный материал основан на исследованиях с молекулярными пучками. Они дают наиболее полную информацию о динамике элементарного процесса и позволяют исследовать продукты распада долгоживущих комплексов, образованных за одно столкновение и не подвергшихся никаким возмущениям за время своей жизни.

2.2. СТАТИСТИЧЕСКИЕ МОДЕЛИ В ТЕОРИИ ЭЛЕМЕНТАРНЫХ ПРОЦЕССОВ

В основе статистической модели лежит предположение, что элементарный процесс идет через образование комплекса, все состояния которого за время его жизни заселяются равновероятно. При этом комплекс, или составная система, Z^* определяется как система атомов, заключенная в объеме молекулярных размеров V_0 и способная к самопроизвольному распаду. Комплекс Z^* может образовываться различными путями: возбуждением стабильной молекулы Z при столкновении с фотоном, электроном или тяжелой частицей, или комбинацией двух молекулярных или ионных реагентов X и Y.

В первом случае распад Z^* завершает мономолекулярную реакцию

$$Z \xrightarrow{\text{активация}} Z^* \longrightarrow X' + Y' \qquad (1)$$

во втором — бимолекулярную или процесс обмена энергией

$$X + Y \longrightarrow Z^* \longrightarrow \begin{cases} X' + Y' \\ X + Y \end{cases} \qquad (2)$$

Примеры элементарных процессов, к которым применимо статистическое описание, приведены ниже.

1. Колебательная релаксация двухатомных молекул:

$$NO(v=1) + Cl \longrightarrow NCCl^* \longrightarrow NO(v=0) + Cl$$

2. Передача и тушение электронного возбуждения:

$$Na_2(X^1\Sigma_g) + Na(3p) \longrightarrow Na_3^* \longrightarrow Na_2(B^3\Pi) + Na(3s)$$

3. Мономолекулярные термические реакции:

$$N_2O + X \rightleftarrows N_2O^* + X \qquad N_2O^* \longrightarrow N_2 + O$$

4. Фотодиссоциация, следующая за внутренней конверсией:

$$NO_2 + h\nu \longrightarrow NO_2^* \longrightarrow NO + O$$

5. Бимолекулярные реакции обмена:

$$O + Br_2 \longrightarrow Br_2O^* \longrightarrow BrO + Br$$

В последнее время большое внимание уделяется обоснованию статистического приближения как с точки зрения общих принципов [3—8], так и в рамках числовых экспериментов — компьютерных расчетов динамики конкретных систем; однако это приближение следует пока рассматривать как некоторый предельный случай описания микроскопического механизма реакции. Поскольку в основе этого описания лежит небольшое число предположений, он заслуживает специального рассмотрения.

Из общих соображений следует ожидать, что точность статистического приближения увеличивается по мере возрастания времени жизни комплекса и увеличения взаимодействия между его степенями свободы. Действительно, на некоторых примерах прослежено улучшение статистического описания по мере усиления неравенства $\tau^* \gg \tau_{вр}$.

Однако выполнение этого неравенства не является, строго говоря, ни достаточным, ни необходимым условием применимости статистического приближения. Известны случаи — правда весьма немногочисленные — когда при выполнении условия $\tau^* > \tau_{вр}$ распад комплекса не подчиняется статистическим законам. В то же время иногда даже при нарушении соотношения $\tau^* > \tau_{вр}$ статистическое приближение дает удовлетворительные результаты. По-видимому, в этих случаях малое время взаимодействия в каком-то смысле компенсируется большой величиной взаимодействия.

Наконец, следует отметить, что справедливость статистического приближения в значительной степени зависит от начального распределения по состояниям комплекса. Метод переходного состояния, иногда относимый к статистическим методам и во многих случаях дающий правильные значения констант скоростей, является хорошей иллюстрацией этого положения: предполагаемое равновесное распределение в активированном комплексе является следствием существования такового для реагентов, но отнюдь не следствием перераспределения энергии между степенями свободы активированного комплекса.

В применении к мономолекулярным реакциям статистическая теория была сформулирована в рамках простой модели Хиншельвудом, Райсом, Рамспергером, Касселем и, в более общем виде, Ландау (см., например, [9]). Классический вариант этой теории, известный как теория HRRK, в настоящее время заменен квантовым вариантом — теорией RRKM (Райс, Рамспергер, Кассель, Маркус).

Для процессов столкновений с участием двух частиц в исходном и конечном состоянии статистическая теория была подробно рассмотрена в ядерной физике [10]. Ее развитие и применение к статистической теории бимолекулярных реакций проходило в направлении уточнения условий, определяющих завершение реакции (т. е. выход частиц за объем взаимодействия [11, 12, 13]), а также детализации тех ограничений, которым должно удовлетворять перераспределение энергии в комплексе. В частности, было обращено внимание на то, что кроме сохранения энергии комплекса следует учитывать сохранение углового момента [1].

Различные варианты статистической теории отличаются тремя аспектами — заданием набора динамических величин, сохраняющихся в течение времени жизни комплекса, динамическими ограничениями, определяющими условия распада комплекса, и выражением для вероятности образования продуктов через их фазовый объем.

В электронно-адиабатическом приближении сохраняющимся считается электронное состояние системы, т. е. предполагается, что распад происходит при движении атомов на одной поверхности потенциальной энергии. Кроме этого, сохраняется полная энергия E и полный угловой момент $\boldsymbol{J}$ комплекса.

Условия распада комплекса обычно выражаются в виде некоторого соотношения между полной энергией E и внутренней энергией E_f фрагментов в заданном конечном состоянии f. Простейшее предположение заключается в том, чтобы их относительная кинетическая энергия $E'_{\text{кин}}=E-E_f$ была бы положительна. Однако это условие не всегда обеспечивает то, что при выходе фрагментов из объема V_0 они в действительности могут удалиться на большие расстояния. Если вне радиуса комплекса $R_0\approx V_0^{1/3}$ между фрагментами существует притяжение, то по мере увеличения расстояния R между ними им приходится преодолеть некоторый центробежный барьер $\boldsymbol{V^\star}$. В результате требования к энергии E_f оказываются более жесткими. Наконец, если взаимодействие между X′ и Y′ настолько велико, что оно заметно влияет на внутренние движения в фрагментах, необходимо подробное исследование эффективных барьеров $U_\varepsilon(q)$ для каждого состояния. Одна из возможностей дается моделью адиабатических каналов [14, 15], предполагающей определенную корреляцию квантовых чисел комплекса с квантовыми числами продуктов.

В отношении расчета вероятности распада существует два подхода: либо эта вероятность считается пропорциональной потоку

Таблица 2.1. Различные варианты статистической модели распада комплекса

Сохраняющиеся величины	E	E, J	E, J
Динамические ограничения	$E_f<E$	$E_f+V^\star<E$	$U_\varepsilon(q)<E$
Вероятность распада пропорциональна потоку в фазовом пространстве	1. Статистическая теория HRRK (1927—28 г.), RRKM (1951—52 г.)	2. Статистическая (фазово-пространственная) теория (1965 г.)	3. Модель адиабатических каналов (1975 г.)
Вероятность распада пропорциональна фазовому объему	4. Априорное распределение при теоретико-информационном анализе (микроканоническое распределение) (1972 г.).	5. Статистическая (фазово-пространственная) теория (1964 г.)	

в заданный элемент фазового объема продуктов, либо пропорциональной этому объему. Первый подход более обоснован физически и в настоящее время является общепринятым при расчете сечений и констант скоростей реакций. Что касается второго, основанного на варианте микроканонического распределения, то он используется главным образом в теоретико-информационном анализе функций распределения [16—18] и, строго говоря, не является последовательным [19, 20].

Указанные выше различные варианты статистической теории схематически классифицированы в табл. 2.1.

Статистической теории мономолекулярных термических и нетермических (типа химической активации) мономолекулярных реакций в последние годы было посвящено несколько книг [21, 22] и обзоров [23—25]. Что касается бимолекулярных реакций, то отметим недавний обзор [26], в котором обсуждены вопросы расчета полных сечений и функций распределения, а также дана интерпретация полученных к тому времени экспериментальных результатов главным образом по ион-молекулярным реакциям. Появившиеся после опубликования этого обзора теоретические работы по статистическим моделям посвящены разработке методов расчета фазовых объемов, определяющих вероятности распада комплекса по различным каналам [27—32], и функций распределения фрагментов по энергиям [33—36]. Угловому распределению фрагментов, а также их поляризационным характеристикам стало уделяться внимание лишь в самое последнее время в связи с возникшей возможностью их детектирования. Стало ясно [37, 38], что исследование угловых распределений и измерение связанных с ними корреляционных функций различных угловых моментов несут большую информацию о механизме распада комплекса.

Вопрос об угловых распределениях поставлен сравнительно недавно, поэтому он специально обсуждается в отдельном разделе 3. Это обсуждение, с необходимостью основанное на некоторых общих выводах теории столкновений сложных систем, позволяет также наглядно продемонстрировать те упрощения, которые возникают при допущении статистического приближения.

Наконец, специальное место занимает использование статистических моделей в так называемом теоретико-информационном анализе динамики элементарного акта. Этому вопросу посвящен последний раздел обзора.

2.3. ОБРАЗОВАНИЕ И РАСПАД КОМПЛЕКСОВ ПРИ СТОЛКНОВЕНИЯХ

Распад комплексов, образованных при двойных столкновениях молекул, описывается общей теорией рассеяния. Напомним, что основное понятие этой теории — дифференциальное сечение q элементарного процесса — определяется как отношение числа частиц продуктов, рассеянных в единицу телесного угла, к потоку реагентов. Эта величина измеряется в идеальном эксперименте с молекулярными пучками. Полное сечение процесса σ пропорционально числу частиц продуктов, рассеянных на все углы, и равно проинтегрированному по всем телесным углам дифференциальному сечению. Умноженное на относительную скорость реагентов и усредненное по распределению скоростей полное сечение определяет так называемую микроскопическую константу скорости реакции [9]. Эта величина измеряется, например, в хемилюминесцентных экспериментах; близкая по смыслу величина входит в обобщенные кинетические уравнения Больцмана, описывающие неравновесную кинетику.

Статистическое приближение вводит определенные предположения относительно матрицы рассеяния S — величины, однозначно определяющей дифференциальное и полное сечение. В общепринятом варианте статистической теории (см. табл. 2.1, вариант 2, 3) предполагается, что интерференционные члены вида $S^*_{fi}\ S_{f'i'}$ не дают в среднем вклада в сечение, а квадраты модулей матричных элементов $|S_{fi}|^2$ все одинаковы и равны величине, обратной общему числу открытых каналов. Ниже в рамках этого приближения рассмотрим простейший элементарный процесс: столкновение атома А с двухатомной молекулой ВС.

2.3.1. ПОЛНЫЕ СЕЧЕНИЯ НЕУПРУГОГО СТОЛКНОВЕНИЯ И РЕАКЦИИ

Считая, что процесс протекает без изменения электронного состояния, его можно представить в виде схемы

$$(\alpha).\ \mathrm{A}+\mathrm{BC}(v,j) \longrightarrow \mathrm{ABC}^*(E,J) \begin{cases} \nearrow \mathrm{A}+\mathrm{BC}(v',j') & (\alpha') \\ \searrow \mathrm{AB}(v',j')+\mathrm{C} & (\beta) \end{cases} \qquad (3)$$

которая учитывает неупругое рассеяние (канал α') и рассеяние с реакцией (канал β). Полное сечение такого процесса для перехода $\gamma\to\gamma'$ (в рассматриваемом случае, $\gamma=\alpha$, $\gamma'=\alpha', \beta$), усредненное по проекциям собственного углового момента реагента ВС и просуммированное по проекциям углового момента продукта ВС или АС, равно

$$\sigma(\gamma'v'j',\ \gamma vj) = \frac{\pi}{k_{vj}^2}\ \frac{1}{(2j+1)} \sum_J (2J+1) \sum_{l,l'} \left| S^{EJ}_{\gamma'v'j'l';\ \gamma vjl} \right|^2 \qquad (4)$$

а волновой вектор в исходном канале

$$k_{vj} = \left(\sqrt{2\mu/\hbar}\right)\left(E - E_{\gamma vj}\right)^{1/2}$$

где $E_{\gamma vj}$ — внутренняя энергия двухатомного фрагмента в канале γvj; J — полный угловой момент; $S^{EJ}_{\gamma'v'j'l';\ \gamma vjl}$ — элемент матрицы рассеяния в представлении полного момента для перехода $\gamma vjl \longrightarrow \gamma'v'j'l'$; l и l' — квантовые числа относительных угловых моментов.

Основное предположение статистического приближения формулируется в виде равенства

$$\left| S^{EJ}_{\gamma'v'j'l';\ \gamma vjl} \right|^2 = 1/W(E,J) \qquad (5)$$

где $W(E,\ J)$ — полное число открытых каналов, каждый из которых задается квантовыми числами $\gamma,\ v,\ j,\ l$.

Условия, которые определяют каналы как открытые, ограничивают интервал изменения J, l и l' в сумме (4). Пусть, далее, $W_\gamma(E,\ J,\ v',\ l')$ обозначает число открытых каналов, ведущих в состояние фрагмента γvj, т. е.

$$W_\gamma(E,J;\ v,j) = \sum_l{}^{\star}\ 1 \qquad (6)$$

где сумма по l распространена на все открытые каналы для заданной полной энергии E и полного углового момента J.

Тогда для всех каналов, за исключением упругого, получаем

$$\sigma(\gamma'v'j';\ \gamma vj) = \frac{\pi}{k_{vj}^2}\ \frac{1}{(2j+1)} \sum_J (2J+1)\ \frac{W_{\gamma'}(E,J;\ v',j')\ W_\gamma(E,J;\ v,j)}{W(E,J)} \qquad (7)$$

причем очевидно, что

$$W(E,J) = \sum_{\gamma vj} W_\gamma(E,J;\ v,j) \qquad (8)$$

Выражение (7) удобно представить в виде

$$\sigma(\gamma'v'j';\ \gamma vj) = \sum_J \sigma_\gamma(E,J;\ v,j)\ P_{\gamma'}(E,J;\ v',j') \qquad (9)$$

где

$$\sigma_\gamma(E,J;\ v,j) = \frac{\pi}{k_{vj}^2}\ \frac{(2J+1)}{(2j+1)}\ W_\gamma(E,J;\ v,j) \qquad (10)$$

есть парциальное сечение образования комплекса ABC* (E, J) по каналу γvj и

$$P_{\gamma'}(E,J;v',j') = W_{\gamma}(E,J;v',j')/W(E,J) \qquad (11)$$

есть вероятность его распада по каналу $\gamma'v'j'$. Формула (7) часто является исходной для изложения последовательной теории статистического приближения [1].

Суммирование (7) по всем конечным состояниям продуктов дает полное сечение образования комплекса

$$\sigma_{\gamma}(v,j) = \frac{\pi}{k_{vj}^2} \sum_l (2l+1)\, P(l;v,j);$$

$$P(l;v,j) = \sum_J \frac{(2J+1)}{(2j+1)(2l+1)} \qquad (12)$$

Функция $P(l', v, j)$ часто называется затененностью, или непрозрачностью (opacity).

Таким образом, в рамках статистического приближения расчет сечения элементарного процесса сводится к определению числа открытых каналов.

Простейший метод определения числа открытых каналов заключается в том, что условие распада комплекса ABC по заданному каналу формулируется в виде требования пересечения изображающей точкой комплекса некоторой критической поверхности $S^{\star}$, окружающей объем комплекса. Состояние комплекса ABC* на поверхности $S^{\star}$, обозначаемое как ABC*, полностью аналогично активированному комплексу метода переходного состояния [2]. В рамках этого метода все каналы, движение по которым ведет к пересечению $S^{\star}$, могут быть перенумерованы квантовыми числами активированного состояния, совокупность которых мы обозначим через $f^{\star}$.

Далее следует установить корреляцию между квантовыми числами $f^{\star}$ и квантовыми числами продуктов f. На основании этой корреляции необходимо выяснить, являются ли каналы, движение в которых приводит к пересечению $S^{\star}$, действительно открытыми в смысле завершения реакции, т. е. достижения конечного состояния продуктов.

Обычный вариант метода переходного состояния устанавливает корреляцию между $f^{\star}$ и f допущением, что пересечение $S^{\star}$ обязательно ведет к завершению реакции. При этом задача сводится к определению «удачной» критической поверхности, оптимальный выбор которой основан на принципе минимального полного потока через $S^{\star}$ [39].

Другой метод, известный как метод адиабатических каналов [14, 15], основан на предположении адиабатического отделения движения системы по координате реакции q_r от всех остальных степеней свободы. В этом случае каждый канал ассоциируется с

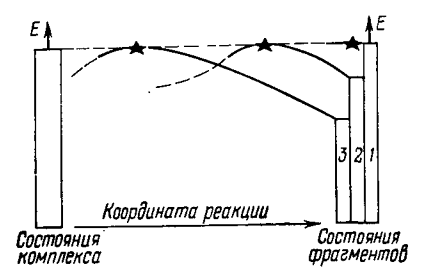


Рис. 2.1.

Схематическое представление корреляции состояний комплекса и состояний продуктов распада.

Число открытых каналов распада представляется высотой столбцов, каждый из которых отвечает вариантам 1, 2 и 3 статистической модели (см. табл. 2.1). Сплошные линии — эффективные потенциальные кривые, прослеживаемые в различных вариантах модели. Пунктир — их возможное истинное поведение.

одномерной потенциальной кривой $U_{\varepsilon}(q_r)$ (термом), положение которой в асимптотическом пределе при больших расстояниях между продуктами совпадает с энергией $E_{\gamma'v'j'}$. Канал считается открытым, если при классическом движении вдоль терма $U_{\varepsilon}(q_r)$ система может пройти над всеми потенциальными барьерами этого терма. Самый простой выбор координаты реакции соответствует расстоянию между центрами тяжести разлетающихся фрагментов.

Рис. 2.1 поясняет корреляцию состояний трехатомного комплекса ABC с состояниями фрагментов на диаграмме «адиабатический терм системы — координата реакции» в случае, когда между фрагментами осуществляется дальнодействующее (например, поляризационное) притяжение. С позиций простого энергетического критерия комплекс ABC* может распасться на AB и C, если внутренняя энергия AB меньше полной энергии E. Этот вывод получается, если в качестве критической поверхности $S^{\star}$ выбрать сферу такого большого радиуса, что на ее поверхности притяжением фрагментов можно пренебречь. В соответствии с этим все состояния с $E_{\gamma'v'j'} \leqslant E$ оказываются заселенными (вариант 1 статистической модели, см. табл. 2.1). Если, однако, учесть притяжение, но ограничиться его сферически симметричной частью, то распад комплекса ABC при некоторых относительных угловых моментах l оказывается невозможным вследствие того, что начальные и конечные состояния разделены центробежным барьером. В этом случае число открытых каналов можно найти, считая критическую поверхность $S^{\star}$ сферой, радиус которой $R^{\star}$ зависит от l (вариант 2 статистической модели, см. табл. 2.1). Поэтому не все состояния с $E_{\gamma'v'l'} \leqslant E$ окажутся заселенными [(см. [26])]. Наконец, если учесть анизотропию взаимодействия, а также изменение частоты колебаний фрагмента AB под влиянием возмущающего действия Λ, то часть каналов, которые в рамках предыдущего рассмотрения были открытыми, теперь окажутся закрытыми. Формально, для каждого канала надо рассматривать свою критическую поверхность $S^{\star}$; это усложнение, по сути дела, устраняет всю простоту метода переходного состояния (вариант 3 статистической модели, см. табл. 2.1). По-видимому, этот вариант статистической модели является наиболее общим, поскольку он позволяет описать случаи, промежуточные между случаями жесткого и

Таблица 2.2. Теоретические и экспериментальные сечения образования некоторых комплексов

Реакция	T, К	$\sigma \cdot 10^{20}$, м²		
		Жесткий активированный комплекс	Разрыхленный активированный комплекс	Эксп. сечение
$Cl + NO \longrightarrow NCCl^*$	300	0,5	14	9,3
	2100	0,7	5,8	3,1
$O + NO \longrightarrow NO_2^*$	300	0,1	5,9	3,6
$O + O_2 \longrightarrow O_3^*$	300	0,2	1,8	0,3
$I + NO \longrightarrow NOI^*$	300	0,1	11	3,3
$Cl + NO_2 \longrightarrow NO_2Cl^*$	400	0,02	14	5,9
$H + CH_3 \longrightarrow CH_4^*$	300	$2 \cdot 10^{-3}$	28	15
	2200	0,3	17	0,17
$OH + NO_2 \longrightarrow HNO_3^*$	300	$2 \cdot 10^{-5}$	14	2,2
	1100	$2 \cdot 10^{-3}$	8,8	0,15
$CH_3 + CH_3 \longrightarrow C_2H_6^*$	310	$4 \cdot 10^{-7}$	28	10,4
	1300	$7 \cdot 10^{-4}$	20	3

разрыхленного активированных комплексов. Как известно [2], жесткий активированный комплекс определяется как молекулярная система, в которой все внутренние степени свободы (при фиксированном значении координаты реакции) соответствуют колебаниям, а разрыхленный — как система со свободно вращающимися фрагментами.

Полное сечение образования комплекса, определенное формулой (12), можно измерить экспериментально, если создать такие условия, чтобы за время до распада комплекса нестабильная система дезактивировалась бы в стабильную. Именно такая ситуация осуществляется в реакциях рекомбинации радикалов при высоких давлениях, когда кинетика подчиняется закону второго порядка. В этом случае по константе скорости рекомбинации можно непосредственно вычислить усредненное (по тепловому распределению) сечение образования комплекса $\bar{\sigma}$.

В табл. 2.2, составленной по данным работы [25], приведены теоретические значения сечений, рассчитанные для жесткого и разрыхленного комплексов, а также экспериментальные значения. Видно, что модель разрыхленного комплекса в среднем заметно лучше воспроизводит экспериментальные значения. Заметим, что для этой модели увеличение числа степеней свободы в комплексе не дает заметной вариации сечений; что касается их температурной зависимости, то она отрицательна. Это объясняется тем, что по мере роста относительной кинетической энергии уменьшается расстояние, на котором начинается спиральное движение партнеров по столкновению, приводящее в конце концов к слипанию. В то же время в случае жесткого активированного комплекса сечение растет с увеличением температуры, поскольку увеличивается амплитуда деформационных колебаний активированного комплекса и уменьшаются стерические ограничения, препятствующие образованию комплекса. Более подробный анализ показывает, что приведенные экспериментальные сечения могут быть воспроизведены в рамках модели адиабатических каналов [25].

2.3.2. ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНЫЕ СЕЧЕНИЯ РАССЕЯНИЯ

Подразумевая для простоты обозначений квантовые числа v, j и v', j' входящими в индексы каналов γ и γ', мы можем представить дифференциальные сечения $q_{\gamma'\gamma}(\theta)$ в виде разложения по полному набору функций угла рассеяния $\theta = \arccos(\hat{\boldsymbol{k}}')$ (здесь и далее понимается угол рассеяния в системе центра масс).

Переход от лабораторной системы к системе центра масс производится по известным формулам [1]. В качестве таковых удобно выбрать полиномы Лежандра, поскольку справедливая для них теорема сложения позволяет компактным образом выполнять некоторые усреднения по угловым переменным. Вводя безразмерное дифференциальное сечение $I(\theta)$, положим

$$\frac{q_{\gamma'\gamma}(\theta)}{\sigma_{\gamma'\gamma}} \equiv I_{\gamma'\gamma}(\theta) = \sum_{n=0}^{\infty} a_{\gamma'\gamma}^{(n)} P_n(\cos\theta) \qquad (13)$$

Здесь

$$a_{\gamma'\gamma}^{(n)} = \frac{(2n+1)}{2} \int_0^{\pi} I_{\gamma'\gamma}(\theta)(\cos\theta) P_n(\cos\theta) \sin\theta d\theta = (2n+1) \langle P_n(\hat{\boldsymbol{k}}\hat{\boldsymbol{k}}') \rangle_{\gamma'\gamma} \qquad (14)$$

Равенство (14) означает, что $a_{\gamma'\gamma}^{(n)}$ выражаются через средние значения полиномов Лежандра для всех путей образования и распада комплексов. Эти пути отличаются величинами l и l', двугранными углами Φ_{Jlk} и $\Phi_{Jl'k'}$ (Φ_{Jlk} — угол между плоскостями, одна из которых построена на векторах $\boldsymbol{J}, \boldsymbol{l}$, а другая — на векторах $\boldsymbol{l}, \boldsymbol{k}$; $\Phi_{Jk'k'}$ определено аналогично), полным угловым моментом J и двугранным углом $\Phi_{kJk'}$. В силу независимости распада комплекса от пути его образования, распределение по углу Φ_{kJk} равновероятно. Отсюда на основании теоремы сложения получим

$$\langle P_n(\hat{\boldsymbol{k}}\hat{\boldsymbol{k}}') \rangle_{\gamma'\gamma} \equiv \langle P_n(\hat{\boldsymbol{k}}\hat{\boldsymbol{k}}') \rangle_{\Phi_{kJk'}, J;\, \Phi_{J'l'k}, l';\, \Phi_{Jl'k'}, l} =$$

$$= \langle \left[\langle P_n(\hat{\boldsymbol{k}}\hat{\boldsymbol{J}}) \rangle_{\Phi_{Jl'k'}, l'} \langle P_n(\hat{\boldsymbol{k}}\hat{\boldsymbol{J}}) \rangle_{\Phi_{Jlk}, l} \right] \rangle_J \qquad (15)$$

---

* В дальнейшем $\hat{k}$ обозначает единичный вектор в направлении вектора k.

Для каждого из сомножителей правой части (15) усреднение по двугранному углу также выполняется на основании теоремы сложения:

$$\langle P_n(\hat{k}\hat{J})\rangle_{\Phi_{Jlk};\, l} = \langle P_n(\hat{k}\,\hat{l})\, P_n(\hat{l}\,\hat{J})\rangle_l = P_n(0)\,\langle P_n(\hat{l}\,\hat{J})\rangle_l \qquad (16)$$

Здесь $P_n(0)$ появляется вследствие ортогональности векторов $\boldsymbol{k}$ и $\boldsymbol{l}$, причем $P_n(0) = (-1)^{1/2-n},\ 2^{-n}\Gamma^2(\frac{n}{2}+1)$ для четного n, $P_{n+1}(0) = 0$ для нечетного n.

Из (15), а также и из формулы (9) видно, что корреляция входных и выходных каналов осуществляется только через полный угловой момент. На основании числовых экспериментов для ряда систем было найдено, что с удовлетворительной точностью усреднение по J в формуле (15) может быть выполнено независимо над переменными входного и выходного канала [38]. Тогда $a^{(n)}_{\gamma'\gamma}$ принимает сравнительно простой вид

$$a^{(n)}_{\gamma'\gamma} = (2n+1)P_n^2(0)\,\langle P_n(\hat{l}'\hat{J})\rangle_{l',J}\,\langle P_n(\hat{l}\,\hat{J})\rangle_{l,J} \qquad (17)$$

Отсюда, например, для среднего квадрата косинуса угла рассеяния получается выражение

$$\langle \cos^2\theta\rangle_{\gamma'\gamma} = \frac{1}{2}\int\limits_0^{\pi} I(\theta)\cos\theta d(\cos\theta) =$$

$$= \frac{1}{3}\left[1 + \frac{1}{2}\langle P_2(\hat{l}'\hat{J})\rangle_{l',J}\,\langle P_2(\hat{l}\,\hat{J})\rangle_{l,J}\right] \qquad (18)$$

Аналогичным образом получается выражение для среднего квадрата косинуса угла χ ориентации вектора j' по отношению к вектору относительной скорости $\boldsymbol{k}$ до столкновения:

$$\langle \cos^2\chi\rangle = \frac{1}{3}\left[1 - \langle P_2(\hat{j},\hat{J})\rangle_{j,J}\,\langle P_2(\hat{l},\hat{J})\rangle_{l,J}\right] \qquad (19)$$

Из (17) следуют два предельных случая, которые справедливы и без приближения независимого усреднения по J во входном и выходном каналах. Если j' и j малы по сравнению с l' и l (а следовательно, и по сравнению с J), то $< P_n(\hat{l}\hat{J}) >_{l,J} \approx 1$. Суммирование ряда дает

$$I(\theta) = \sum_n (2n+1)\,P_n^2(0)\,P_n(\cos\theta) \approx 1/\sin\theta \qquad (20)$$

При обратном соотношении между j, j' и l, l', т. е. при $l, l' \ll j, j'$ имеем $< P_n(\hat{l}\hat{J})_{l,J} \approx 0$ и

$$I(\theta) \approx 1 \qquad (21)$$

Таким образом, по мере увеличения отношений $< l/(l+j) >$ и $< l'/(l'+j') >$, ниже обозначенных как Λ и Λ', от очень малой ве-

Таблица 2.3. Предельные значения средних квадратов косинусов углов рассеяния $< \cos^2\theta >$ и поляризации $< \cos^2\chi >$ для различных соотношений между угловыми моментами фрагментов во входном и выходном каналах

Реакция	A+bC → Ab+C	A+Bc → AB+c	a+BC → aB+C	a+Bc → aB+c
Соотношение между угловыми моментами	$l \gg j;\ l' \gg j'$ $J \approx l \approx l'$	$l \gg j;\ l' \ll j'$ $J \approx l \approx j'$	$l \ll j;\ l' \gg j'$ $J \approx j \approx l'$	$l \ll j;\ l' \ll j'$ $J \approx j \approx j'$
$\Lambda = \langle l/(l+j)\rangle$	1	1	0	0
$\Lambda' = \langle l'/(l'+j')\rangle$	1	0	1	0
$\langle\cos^2\theta\rangle$	1/2	1/3	1/3	1/3
$\langle\cos^2\chi\rangle$	1/3	0	1/3	1/3

личины до единицы рассеяние от изотропного меняется до сильно анизотропного с большим накоплением интенсивности при углах рассеяния вперед и назад. Последнее характерно для комплексов, распадающихся точно в экваториальной плоскости по отношению к вектору $\boldsymbol{J}$, который, в свою очередь, равновероятно распределен в плоскости, перпендикулярно к $\boldsymbol{k}$ (так называемая модель садового поливочного колеса — garden spraying weel [26]). При этом, конечно, дифференциальное сечение симметрично относительно угла рассеяния на $\pi/2$ — основное свойство распада долгоживущего комплекса.

В промежуточном случае, при Λ, $\Lambda' \approx 1$, сечение рассеяния обычно характеризуется двумя максимумами — в передней и задней полусфере рассеяния (модель поливочного колеса с биением — shimmering spraying weel). Простую иллюстрацию этому дает распределение продуктов распада комплексов в сильно экзотермическом канале: в этом случае распределение $\boldsymbol{J}$ можно считать равновероятным в плоскости, нормальной к $\boldsymbol{k}$, но распад комплексов происходит не точно в экваториальной плоскости. Тогда дифференциальное сечение $I^{(J)}_{j'0}(\theta)$ равно [42]

$$I^{(J)}_{j'0}(\theta) = \begin{cases} J/j', \text{ при } \sin\theta < j'/J \\ (J/j')\arcsin(j'/J\sin\theta), \text{ при } \sin\theta > j'/J \end{cases} \qquad (22)$$

В предельных случаях $j' \ll J$ и $j' \sim J$, отсюда получаются результаты (20) и (21). В табл. 2.3 приведены средние значения квадратов косинусов углов рассеяния и ориентации для различных предельных значений параметров Λ и Λ', характеризующих входной и выходной каналы. Там же указаны соотношения между массами атомов (прописная буква обозначает атом большой массы, строчная — атом малой массы), при которых можно ожидать указанных значений параметров Λ и Λ'.

2.4. РЕАКЦИИ, ПРОТЕКАЮЩИЕ ЧЕРЕЗ ТРЕХАТОМНЫЕ КОМПЛЕКСЫ

Простейшим случаем образования долгоживущих промежуточных комплексов является взаимодействие атома с двухатомной молекулой. В работах Хершбаха с сотр. [43, 44] был исследован целый ряд реакций между атомами щелочных металлов и их солями, протекающих через долгоживущий комплекс

$$M + M^{+}_{(1)}X^{-} \longrightarrow [M\cdots M_{(1)}]^{+}\cdots X^{-} \longrightarrow M^{+}X^{-} + M_{(1)} \quad (23)$$

В табл. 2.4 приведены примеры исследований реакций и их энергетические параметры. Для этих реакций измерены угловые распределения и распределения продуктов по скоростям. Угловые распределения полностью подтверждают образование долгоживущего промежуточного комплекса с временем жизни, значительно превышающим период вращения комплекса. Измеренные угловые распределения атомов щелочных металлов, вступающих в реакцию (неупругое рассеяние), также обнаруживают четкое бимодальное распределение в системе центра масс, что указывает на их происхождение из того же комплекса, распадающегося в обратном направлении

$$M + M^{+}_{(1)}X^{-} \longrightarrow [M\cdots M_{(1)}]^{+}\cdots X^{-} \longrightarrow M + M^{+}_{(1)}X^{-} \quad (24)$$

На рис. 2.2 показано отношение реактивного и нереактивного каналов распада комплексов в зависимости от запасенной в комплексе энергии, а также дано сравнение экспериментальных результатов с вычисленными из различных статистических моделей фазово-пространственной теории (PST). Отклонения теоретиче-

Таблица 2.4. Тепловые эффекты, рассчитанные поперечные сечения, поступательные и колебательные температуры продуктов для реакций атомов щелочных металлов с их солями

Реагирующая система	ΔH, кДж/моль	$\sigma_c \cdot 10^{18}$, $м^2$	$T_{пост}$, K	$T_{кол}$, K
Cs+RbCl	22,61	2,07	2425	1425
Rb+CsCl	—22,61	1,94	—	—
Cs+RbI	23,45	2,34	2350	1375
Rb+CsI	—23,45	2,23	—	—
K+RbCl	2,09	1,97	1400	875
Rb+KCl	—2,09	1,82	1350	675
K+RbI	0,42	2,19	1225	775
Rb+KI	—0,42	2,04	1300	575
Cs+KCl	20,5	1,97	2400	1250
K+CsCl	—20,5	1,99	—	—
Cs+KI	23,03	2,20	2375	1150
K+CsI	—23,03	2,26	—	—
Cs+NaCl	35,59	1,65	3175	1550
Cs+NaI	40,2	2,04	3250	1275
K+NaCl	15,07	1,56	2100	1200
K+NaI	17,17	1,94	2100	1150

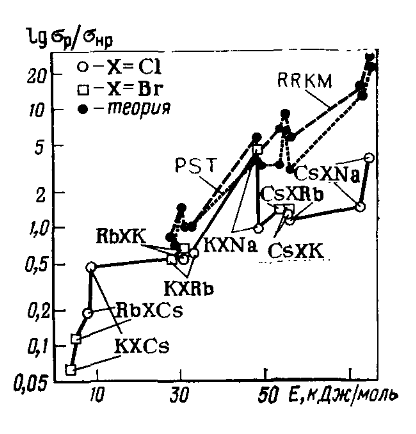


Рис. 2.2.

Зависимость отношения реактивного $\sigma_р$ и нереактивного $\sigma_{нр}$ каналов распада комплексов от энергии, реализуемой в комплексе.

ских значений от экспериментальных связаны с необходимостью учета дополнительных факторов, таких как вклад различных конфигураций комплекса, дополнительные силы в притягивающей части потенциала и т. п. В приведенных выше примерах полные сечения процессов были оценены по сравнению с сечениями упругого рассеяния на малые углы. Для этих реакций оценки дают значение около $2 \cdot 10^{-18}$ $м^2$. Полученные значения в общем согласуются со значениями, рассчитанными для образования комплекса из условия преодоления центробежного барьера, положение r_b и высота которого E_b определяется выражениями

$$r_b = (6\mu C/l^2)^{1/2}; \qquad E_b = \frac{l^3}{3\mu^{3/2}(6C)^{1/2}} \quad (25)$$

где μ — приведенная масса; l — орбитальный угловой момент; C — постоянная потенциала Леннарда — Джонса.

Тогда

$$\sigma_c = \pi l^2/2\mu E \quad (26)$$

где $l = (6\mu)^{1/2} C^{1/6} (E/2)^{1/3}$ — величина орбитального углового момента, при котором система может преодолеть центробежный барьер.

Сечения, полученные таким способом, приведены в табл. 2.4.

Абсолютные угловые распределения и абсолютные полные сечения для реакции

$$K + RbCl \longrightarrow (KClRb) - \begin{cases} \rightarrow K + RbCl \\ \rightarrow Rb + KCl \end{cases} \quad (27)$$

были определены в работе [45]. Для полного поперечного сечения образования комплекса было получено значение $(124 \pm 21) \cdot 10^{-20}$ $м^2$ при $E_{пост} = 0{,}18$ эВ. Отношение вероятностей распада комплекса по каналу продуктов и каналу исходных частиц составляет $0{,}52 \pm \pm 0{,}11$, что хорошо согласуется с данными работы [44]. Как видно, значение $\sigma_р$ значительно меньше, чем определенное в работе [44]. Это указывает на то, что оценка сечения по положению центробежного барьера дает верхнюю границу сечения реакции.

Измеренные распределения продуктов по скоростям показали, что их максимумы сдвигаются в сторону больших энергий и уширяются с увеличением кинетической энергии взаимодействия. Это

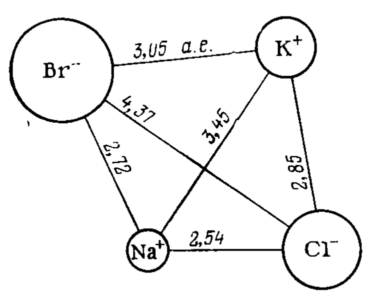


Рис. 2.3.

Взаимное расположение атомов в комплексе, отвечающее минимальной энергии для реакции $NaBr+KCl \longrightarrow NaCl+KBr$.

указывает на то, что химическая энергия полностью диссипирует в комплексе и неотличима от энергии исходных веществ. В табл. 2.3 приведены температуры, соответствующие распределению, описывающему экспериментальные данные. Интересно отметить, что исследование угловых распределений продуктов реакции $Cs+RbF \longrightarrow CsF+Rb$, а также энергетических состояний продуктов показало, что эта реакция протекает по прямому механизму без образования какого-либо комплекса.

В рассмотренных выше примерах образование долгоживущего комплекса связано с наличием ионных сил между атомами в комплексе. Границы потенциальной ямы определяются центробежными барьерами со стороны долины продуктов и долины реагентов. К сожалению, достаточно точной поверхности потенциальной энергии, учитывающей как ионную, так и ковалентную части поверхности, нет. В работах [46, 47] предприняты попытки конструирования такой поверхности, однако они вряд ли отражают физическую суть протекающих процессов, хотя и достаточно хорошо описывают особенности рассеяния. Дело в том, что форма ямы, обеспечивающей существование комплекса, в аналитическом описании поверхности осуществляется обычной подгонкой параметров к эксперименту.

В работе [48] дано описание поверхности для реакции

$$NaBr + KCl \longrightarrow (NaBrKCl) \longrightarrow NaCl + KBr \qquad (28)$$

с использованием ионной модели взаимодействия, основанной на потенциале Ритнера. На рис. 2.3 показана используемая в этой модели конфигурация атомов в комплексе, соответствующая минимальной энергии, с ямой глубиной 192,6 кДж/моль, причем связи в комплексе растянуты на $0{,}2\cdot10^{-10}$ м по сравнению со связями соответствующих молекул. Расчеты траекторий показали, что в принципе возможны два вида промежуточных комплексов, образующихся в этой реакции. В зависимости от условий столкновения часть из них протекает через комплекс с малым временем жизни, а другая образует долгоживущие комплексы, причем распад обоих типов комплексов может происходить по двум каналам — с образованием продуктов и на исходные реагенты.

Тот факт, что один и тот же процесс может включать образование комплексов с различными свойствами, хорошо подтверждается на примере реакции с участием трех атомов галогенов

$$X + YZ \longrightarrow XY + Z \qquad (29)$$

Для реакции $Cl+Br_2 \rightarrow ClBr+Br$, исследованной в работе [49], найдено, что динамика реакции при тепловых энергиях взаимодействия может быть объяснена образованием маложивущего комплекса. При повышении энергии до 29÷75 кДж/моль [50] динамика процесса полностью соответствует срывному механизму [2], т. е. поверхность потенциальной энергии имеет характер сильного притяжения короткодействующими силами, и модель короткоживущего комплекса не может объяснить ни сильное рассеяние продуктов вперед, ни большую (до 85%) долю полной энергии, приходящуюся на внутреннее возбуждение продуктов. Через короткоживущий комплекс протекает взаимодействие атомов Cl с I_2 и ICl, хотя достаточно подробные измерения с хорошо определенными начальными условиями отсутствуют [51]. Экспериментальные данные для реакции $Br+I_2 \rightarrow BrI+I$ достаточно хорошо согласуются с результатами траекторных вычислений в предположении образования комплекса с временем жизни меньше чем 10^{-12} с [52]. В этой же работе отмечено отсутствие траекторий с заметным вращением комплекса XY_2. Однако в других случаях образование долгоживущего комплекса характерно для взаимодействия трех атомов галогенов. Долгоживущий комплекс I_2F был обнаружен Ли с сотр. при исследовании рассеяния атомов F на I_2 [53]. Практически изотропное угловое распределение с несколько более четко выраженным максимумом в переднюю полусферу подтверждает образование промежуточного достаточно стабильного комплекса.

Интересно отметить, что сам комплекс I_2F в этом процессе зарегистрирован не был, но позже был обнаружен при исследовании реакции

$$F_2 + I_2 \longrightarrow I_2\dot{F} + F \qquad (30)$$

Эта реакция имеет еще один канал

$$F_2 + I_2 \longrightarrow I + IF + F \qquad (31)$$

который обладает очень малым сечением при энергиях, близких к пороговым (~16,8 кДж/моль). Увеличение энергии значительно увеличивает вклад второго канала. Реакция протекает через образование комплекса I_2F, а не через четырехчленный комплекс I_2F_2, что подтверждается формой углового распределения. На это же указывает отсутствие симметрии в угловом распределении IF в системе центра масс. Интересной особенностью этой реакции является то, что образование стабильного комплекса I_2F связано с наличием очень узкого диапазона скоростей отдачи, так что при распределении энергии по внутренним степеням свободы комплекса недостаточно энергии для его распада.

2.5. РЕАКЦИИ, ПРОТЕКАЮЩИЕ ЧЕРЕЗ МНОГОАТОМНЫЕ КОМПЛЕКСЫ

Долгоживущие комплексы, не приводящие к химическому взаимодействию, наблюдались при рассеянии атомов щелочных металлов на CO_2, SO_2 и NO_2. Поперечные сечения этих процессов достигают $1 \cdot 10^{-18}$ м^2 [54]. По-видимому, для большинства атомов щелочных металлов и их солей характерны значительные поперечные сечения образования комплексов с солями. Это в значительной мере связано с особенностями передачи электрона от атома к молекуле. В отличие от рикошетных или срывных реакций, где электрон переводит молекулу в сильное отталкивательное состояние σ*, в случае образования комплексов электрон переходит на слабую антисвязывающую орбиталь типа π, которая ослабляет связь в молекуле. Такая картина, по мнению авторов [55], может возникнуть как для комплексов типа $M^+CO_2^-$, $M^+NO_2^-$ и $M^+O_2^-$, которые не приводят к химической реакции, так и для распадающихся с образованием продуктов типа комплексов, $M^+SF_6^-$, $M^+SnCl_4^-$, $M_{(1)}M_{(2)}X$, где M, $M_{(1)}$, $M_{(2)}$ — атомы щелочных металлов и X — атом галогена.

Весьма подробные данные получены также рядом авторов для системы $M+SF_6$ и $M+SnCl_4$ [55—57]. Все эти реакции протекают через долгоживущий промежуточный комплекс. На рис. 2.4 показано распределение продуктов по углам вылета и скоростям в системе центра масс. Отчетливо видны два максимума в полярных направлениях. Такое распределение типично для всех упомянутых реакций. Распределение по скоростям продуктов взаимодействия соответствует максвелловскому с температурой 1190±50 K. Вращательное возбуждение молекул CsF соответствует температуре 1050±200 K, а колебательная температура составляет 1120±±90 K.

Реакции щелочных металлов со $SnCl_4$ показывают те же характеристики. Процесс может в принципе протекать по трем каналам

$$M + SnCl_4 \begin{cases} \to MSnCl_3 + Cl \longrightarrow MCl + SnCl_2 + Cl \\ \to MCl + SnCl_3 \\ \to MSnCl_2 + Cl_2 \end{cases} \qquad (32)$$

Параметры входного канала для случая SF_6 и $SnCl_4$ значительно отличаются. Упругое рассеяние M на SF_6 имеет радужную структуру, а для $SnCl_4$ отчетливой структуры нет, что приписывается пересечению ионной и ковалентной кривых на большом расстоянии. Исследование энергетических характеристик продуктов показало, что единственно реализуемым каналом является последовательное превращение

$$M + SnCl_4 \longrightarrow MSnCl_3 + Cl \longrightarrow MCl + SnCl_2 + Cl$$

Исследованные свойства этих реакций, такие как форма угловых распределений, низкая кинетическая энергия продуктов, распре-

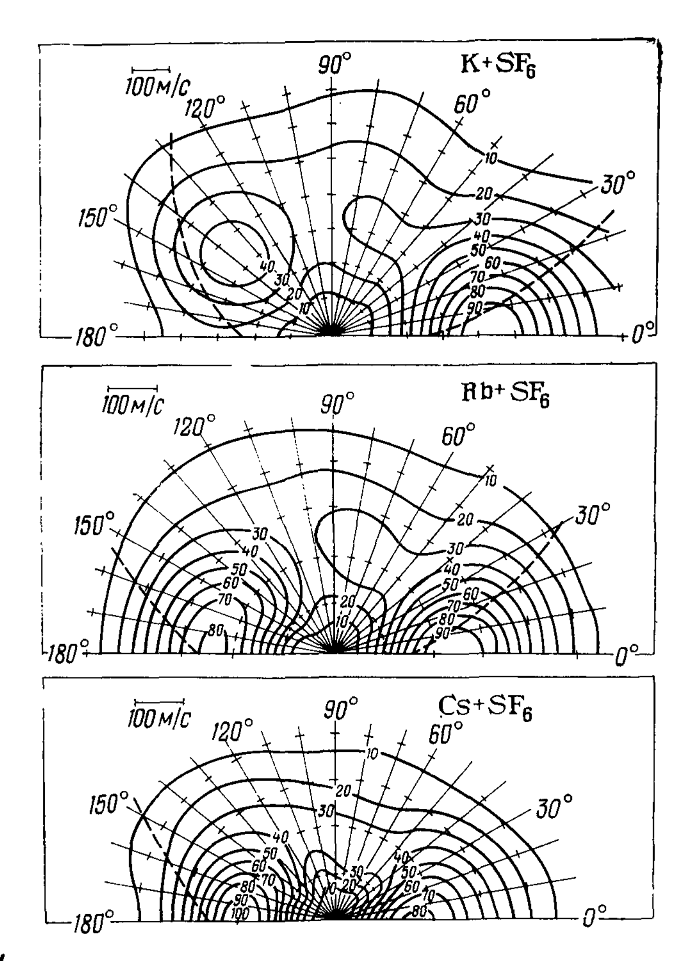


Рис. 2.4.

Угловое распределение продуктов реакции $M+SF_6 \to MF+SF_5$ в системе центра масс. (Контуры соответствуют потокам одинаковой интенсивности.)

деления продуктов по внутренним степеням свободы, хорошо описываются статистической моделью. Несмотря на то что сами комплексы $M^+SF_6^-$ и $M^+SnCl_4^-$ не наблюдались непосредственно, очевидно, что они живут достаточно долго (не менее $3—7 \cdot 10^{-12}$ с), чтобы обеспечить указанные свойства реакций. Статистическая модель оказывается справедливой и в предсказании изменений угловых распределений и распределений по скорости при переходе от Cs к Pb и K. Однако для взаимодействий Li с SF_6 и $SnCl_4$ выводы статистической теории менее справедливы, чем для более тяжелых атомов. В работе [56] было показано, что молекулы CsF несут только 5% выделяющейся энергии. Это полностью соответству-

ет выводам статистической теории. Беневитц с сотр. [58] измерили дифференциальные сечения ряда процессов с участием солей щелочных металлов и многоатомных молекул. Для реакции Cs с SeF_6 они нашли, что оба канала реакции

$$Cs + SeF_6 - \begin{cases} \rightarrow CsF + SeF_4 + F \\ \rightarrow CsF + SeF_5 \end{cases} \quad (33)$$

практически равноценны и осуществляются через комплекс $CsSeF_6$. Колебательная и поступательная энергии молекул равны, но обнаружено два распределения: одно соответствует $T=346$ К и другое $T=1300$ К, причем $\sum\limits_v P_{гор}/\sum\limits_v P_{хол}=0{,}005$, где P — вероятность образования горячей и холодной молекулы CsF.

Еще более отчетливо наличие двух распределений было обнаружено при исследовании реакции $Cs+IF_5$, для которой $P_{гор}=98{,}6\%$ ($T=1600$ К) и $P_{хол}=1{,}4\%$ ($T=300$ К). В этой реакции большую роль играют особенности структуры молекулы IF_5, которые предоставляют две альтернативы атаки атомом Cs — взаимодействие с аксиальными или экваториальными атомами F. Оба структурных пути реакции соответствуют различной экзотермичности. Аналогичные результаты были получены для системы $Cs+SF_4$, где $T_{гор}=2300$ К и $T_{хол}=390$ К. В SF_4 связи S—F не эквивалентны и силовые постоянные для экваториальных атомов составляют $4{,}8\cdot10^2$ Н/м, а для полярных связей $3{,}5\cdot10^2$ Н/м. Следовательно, экзотермичность реакции с участием полярных связей выше, чем экзотермичность реакции с разрывом экваториальных связей. Обнаружено, что вероятности реализации указанных каналов — экваториального и полярного — соотносятся как 0,1 : 0,99.

Комплекс со сравнительно малой энергией связи, по-видимому, образуется [59] в процессе

$$F + CH_3I \longrightarrow IF + \dot{C}H_3 \quad (34)$$

Угловые распределения IF, показанные на рис. 2.5*а* для энергии взаимодействия 10,9 кДж/моль, характерны для процессов, протекающих через долгоживущий промежуточный комплекс, время жизни которого составляет много вращательных периодов. Увеличение относительной энергии до 59 кДж/моль сильно уменьшает время жизни комплекса (рис. 2.5*б*), делая его меньшим периода вращения. Это объясняется тем, что в последнем случае энергия комплекса сравнима с глубиной потенциальной ямы и время жизни комплекса становится сравнимым с периодом вращения, т. е. реакция начинает проявлять свойства прямых процессов. В немалой степени это зависит от скорости диссипации энергии по внутренним степеням свободы комплекса. Увеличение энергии комплекса могло бы изменить характер распада, делая его более нестатистическим.

Динамика распада активированных молекул, в том числе комплексов и радикалов, и зависимость этого распада от строения системы исследованы в ряде работ [60—62] на примерах химиче-

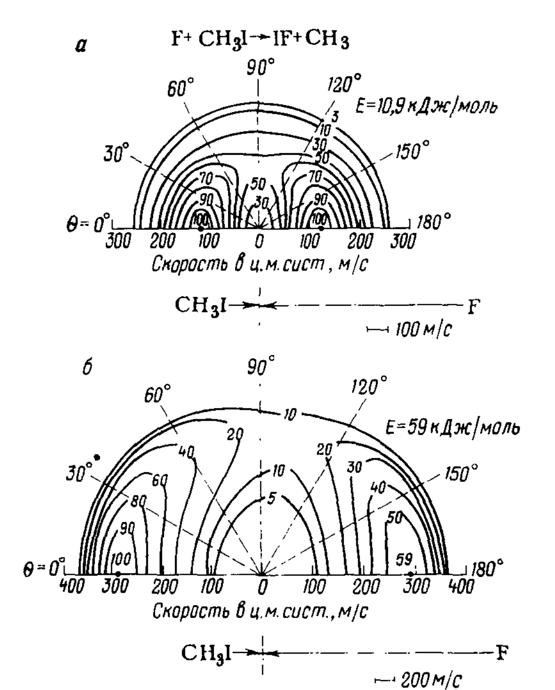


Рис. 2.5.

Угловое распределение продуктов IF в системе центра масс для реакции $F+CH_3I \longrightarrow IF+ +\cdot CH_3$ при двух энергиях взаимодействия:

а — 10,9; *б* — 59 кДж/моль. (Контуры соответствуют потокам одинаковой интенсивности.)

ской активации ненасыщенных и циклических углеводородов при их взаимодействии с атомами галогенов. Динамика этих процессов отражает главным образом процессы внутримолекулярной передачи энергии от места ее первоначальной локализации к разрываемым связям. Именно эти процессы определяют каналы распада активированной молекулы. Самой простой из исследованных систем является реакция F с C_2H_4, имеющая два канала распада комплекса на продукты

$$F + C_2H_4 \longrightarrow C_2H_4F - \begin{cases} \rightarrow C_2H_3F + H \\ \rightarrow C_2H_3 + HF \end{cases} \quad (35)$$

причем распад на исходные реагенты пренебрежимо мал. Реакция (35) протекает через долгоживущий промежуточный комплекс, и угловые распределения обладают ярко выраженной симметрией относительно угла 90° в системе центра масс. Поперечное сечение реакции составляет $2{,}2\cdot10^{-20}$ м^2 и полностью относится к образованию промежуточного комплекса. Описание полученного распределения в рамках статистической теории позволяет определить оптимальное значение числа степеней свободы *s*, участвующих в процессе. Для C_2H_4 $s=1{,}9$, для C_2D_3F $s=1{,}7$. Этого, однако, достаточно для достижения полного равновесия по энергии в комплексе. Но даже в этом случае экспериментально полученные распределения по энергиям разлета продуктов не могут быть описаны в рамках теории RRKM, основным предположением которой является наличие единственного переходного комплекса с одномерной координатой реакции.

Для решения возникающих проблем в работе [62] были исследованы более сложные системы, включающие химически активированные продукты и продукты присоединения атомов F к монозамещенным олефинам, циклическим олефинам и диенам. Во всех

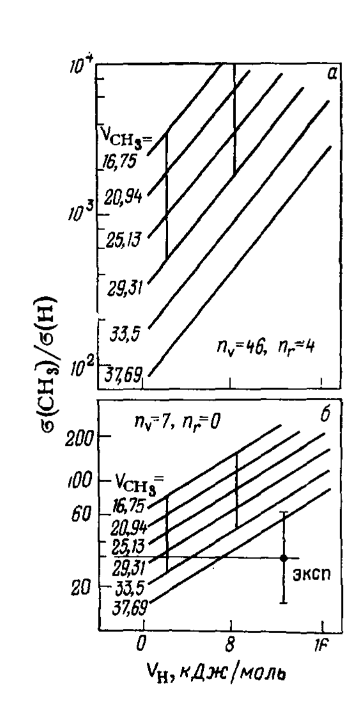


Рис. 2.6.

Зависимость отношений сечений распада комплекса с выбросом $\cdot CH_3$ или атома H от энергетического барьера данного канала. Прямые — RRKM-расчет в следующих предположениях:

а – активны 46 колебательных и 4 вращательные степени свободы; *б* — активны 7 колебательных степеней свободы.

исследованных реакциях наблюдался узкий спектр продуктов. Главными каналами распада комплексов являются выброс атома H и радикала типа $\cdot CH_3$ или типа $CH_2{=}\dot{C}H$. Для реакций сопряженных диенов характерно более узкое распределение по скоростям по каналу выброса H, чем для реакций с несопряженными диенами. Кроме того, для сопряженных диенов средняя энергия отдачи продуктов меньше, чем это наблюдается для несопряженных диенов. Оба экспериментальных факта хорошо согласуются с предположениями о наличии относительно высоких барьеров для канала выброса H в случае несопряженных диенов и олефинов. Присоединение F в положения α или δ к сопряженным диенам облегчает распределение энергии по молекуле.

Угловые распределения продуктов распада комплекса по II каналу сильно отличаются от распределений продуктов для I канала. Сечения II канала составляют $\leqslant 0{,}1\cdot 10^{-20}$ м², в то время как расчетное значение составляет около $0{,}4\cdot 10^{-20}$ м². Энергетический спектр отдачи продуктов в этом случае достаточно широк, и имеется линейная связь между энергией отдачи радикалов и энергией активации присоединения соответствующих радикалов к олефинам. Как и в реакции F с C_2H_4, в реакциях с более сложными олефинами также оказалось невозможным описать свойства процесса, точнее, распад промежуточного комплекса, при помощи теории RRKM. На рис. 2.6 показана зависимость отношения сечений двух каналов распада комплекса от величины энергетического барьера в выходной долине для выброса H и выброса $\cdot CH_3$ [62]. Эти зависимости, вычислены в соответствии с RRKM. И в этом случае экспериментальное значение плохо согласуется с теоретическим.

2.6. ТЕОРЕТИКО-ИНФОРМАЦИОННЫЙ АНАЛИЗ ДИНАМИКИ БИМОЛЕКУЛЯРНЫХ ПРОЦЕССОВ

В последнее время статистическую теорию химических реакций широко используют для анализа нестатистических распределений в терминах теоретико-информационного подхода.

В основе этого подхода лежит установленный в работах Бернстейна и Левина и др. [16, 17, 63, 64] факт, что обширный экспериментальный материал по кинетическим характеристикам различного рода элементарных процессов может быть довольно просто представлен через статистические кинетические характеристики и один или несколько дополнительных параметров, имеющих смысл некоторых динамических ограничений, наложенных на рассматриваемый процесс. В дальнейшем для определенности мы будем говорить о функции распределения распадающегося комплекса по состояниям фрагментов P_n, а через P_n° обозначим так называемую априорную функцию распределения, вычисляемую в статистическом приближении. Например, для ряда процессов распределение по колебательным уровням образующейся при распаде комплекса молекулы представляется в виде

$$P_v = CP_v^\circ \exp(-\lambda_v f_v) \qquad (36)$$

где f_v — доля энергии, выделяющейся на колебательной степени свободы; C — константа нормировки; λ_v — некоторый параметр.

Факт существования такой простой связи P_n и P_n° поставил вопрос о причинах ее существования, ответ на который в определенном смысле дает теоретико-информационный анализ распределения. Этот анализ оперирует понятиями, определение которых дано ниже.

Энтропия распределения S. Каждому распределению P_n ставится в соответствие энтропия S, которая вычисляется по формуле

$$S = -\sum_n P_n \ln P_n \qquad (37)$$

Это определение отвечает (с точностью до коэффициента пропорциональности) определению энтропии, даваемому в статистической физике. Максимальное значение S достигается при равновероятном распределении $P_n = 1/N$, где N — число допустимых состояний, а именно, $S_{\text{макс}} = \ln N$.

Априорная информация J_a. В соответствии с определением, принятым в теории информации, априорная информация о результате, характеризующимся некоторым распределением по N состояниям, считается пропорциональной $\ln N$. Если положить коэффициент пропорциональности равным единице, то

$$J_a = \ln N \qquad (38)$$

что позволяет отождествить J_a и $S_{\text{макс}}$.

Выжившая информация J_S. Эта величина определяется через априорную информацию и энтропию распределения

$$J_S = J_a - S \qquad (39)$$

По мере приближения распределения P_n к априорному P_n° выжившая информация стремится к нулю.

Дефицит энтропии ΔS определен через выжившую информацию

$$\Delta S = J_S = \sum P_n \ln (P_n/P_n^\circ) \tag{40}$$

Неожиданность распределения I_n. Эта величина вводится как

$$I_n = -\ln (P_n/P_n^\circ) \tag{41}$$

и следующим образом определяет дефицит энтропии

$$\Delta S = -\sum_n P_n I_n \tag{42}$$

Неожиданность распределения является мерой отклонения истинного распределения P_n от ожидаемого P_n° при полном отсутствии информации о динамических особенностях процесса. В этом смысле величина I_n оправдывает свое название, и ее среднее значение определяется дефицитом энтропии (40). Из (40) видно, что дефицит энтропии минимален и равен нулю, когда распределение совпадает с априорным распределением.

Теперь нетрудно убедиться, что распределение типа (36) получается из требования минимума дефицита энтропии при наложении дополнительного ограничения на первый момент функции распределения, имеющего вид

$$\sum E_v P_n = \overline{E}_v \tag{43}$$

Другими словами, распределение (36) является наиболее вероятным при условии сохранения нормировки и фиксированной средней величины $\overline{E}_v$ колебательной энергии продуктов. Этот вид ограничений на возможные распределения носит динамический характер, т. е. определяется некоторыми дополнительными соображениями, на основании которых можно заключить, что средняя колебательная энергия должна равняться заданной величине $\overline{E}_v$. Причина такого рода ограничений различна и здесь не рассматривается. Важно лишь, что указанный подход позволяет, исходя из априорного распределения, последовательно строить другие распределения на основании принципа минимума дефицита энтропии при введении все новых динамических ограничений. Другими словами, теоретико-информационный подход позволяет получать наиболее вероятные распределения при использовании имеющейся у нас ограниченной информации о некоторых свойствах искомого распределения.

Разумеется, вместо одного ограничения вида (43) можно ввести несколько ограничений. При каждом новом ограничении в найденном распределении появляется новый параметр; значения всех таких параметров должны быть найдены из уравнений, выражающих равенство вычисленных с этим распределением средних значений некоторых динамических величин и их предписанных значений.

Ясно, что указанный способ анализа распределений зависит от выбора априорного распределения P_n°. В понятие равновероятности всех состояний может быть вложен различный смысл в зависимости от определения «состояния системы» и тех дополнительных общих ограничений, которым эти состояния должны удовлетворять. В изложенном выше варианте статистической теории (вариант 2 или 3). «состояния системы» определены как состояния активированного комплекса, поэтому фазовый объем, отвечающий движению по координате реакции, не входит в фазовый объем, определяющий число состояний. В качестве общих ограничений учтено сохранение полной энергии E и полного углового момента J. Принятое авторами теоретико-информационного анализа [16, 17] априорное распределение P_n° существенно отличается от статистического: в число состояний включены также состояния относительного движения фрагментов, и в качестве общего ограничения учитывается только сохранение полной энергии E. Это означает, что принятое априорное распределение не учитывает ограничения, связанные с условиями распада комплекса и с меньшей областью доступного фазового пространства вследствие сохранения углового момента. Поэтому отклонения истинных распределений P_n от P_n° нельзя считать проявлением специфических динамических ограничений. На этом основании против такого подхода была высказана критика [19, 20].

Тем не менее возможные различия в определении P_n° не играют никакой роли в практическом использовании неожиданности распределения I_n до тех пор, пока теория не претендует на объяснения установленной эмпирически зависимости I_n от квантовых чисел n в терминах динамических особенностей реакции. Более того, различные определения P_n° иногда оказываются несущественными на фоне сильного отличия истинного распределения P_n от P_n°.

В качестве иллюстрации приведем реакцию $Cl+HI(v=0)\rightarrow$ $\rightarrow HCl(v')+I$, для которой зависимость неожиданности распределения от доли колебательной энергии продукта показана на рис. 2.7*а* для различного выбора априорных распределений [18]. Видно, что при любом выборе P_v° зависимость $I(f_{v'})$ от $f_{v'}$ приблизительно линейна

$$I_v = \mathrm{const} + \lambda f_v \tag{44}$$

т. е. для распределения P_v действительно получается закономерность типа (36). При этом в зависимости от выбора P_v° параметр λ меняется в интервале от —4 до —8. Таким образом, для указанной реакции имеется, по-видимому, одно существенное динамическое ограничение, сущность которого должна быть раскрыта при исследовании динамики.

В то же время для реакции $H+Cl_2(v=0)\rightarrow HCl(v')+Cl$ зависимость неожиданности от v' носит довольно сложный характер (рис. 2.7*б*), и поэтому едва ли можно надеяться выразить истин-

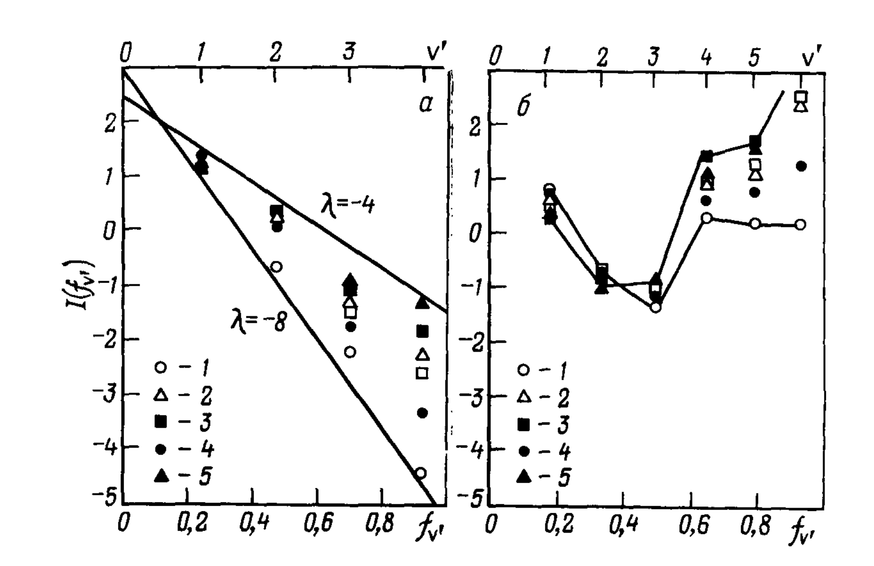


Рис. 2.7.

Неожиданность распределения $I(f_{v'})$ для реакции $Cl+HI(v=0)\longrightarrow HCl(v')+I$ (*а*) и реакции $H+Cl_2$ $(v=0)\longrightarrow HCl(v')+Cl$ (*б*) для различных вариантов априорных статистических распределений (нумерация в соответствии с табл. 2.1).

ное распределение через априорное путем минимизации с учетом небольшого числа динамических ограничений.

Для этой реакции было найдено [18], что распределение HCl по колебательным и вращательным состояниям описывается нелинейной зависимостью неожиданности $I(f_{v'}, f_{r'})$ от $f_{v'}$ и $f_{r'}$. Выраженная в переменных $f_{r'}$ и $f_{t'} = 1 - f_{v'} - f_{r'}$ неожиданность распределения $I(f_{v'}, f_{r'})$ имеет вид

$$I(f_{t'}, f_{r'}) = -\ln \frac{F(f_{t'}, f_{r'})}{F_0(f_{t'}, f_{r'})} = \lambda_t \left[f_{t'}^{1/2} - \varepsilon_{t'}^{1/2} \right]^2 - 4\rho \left[f_{t'}^{1/2} - \varepsilon_{t'}^{1/2} \right] \left[f_{r'}^{1/2} - \varepsilon_{r'}^{1/2} \right] + \lambda_r \left[f_{r'}^{1/2} - \varepsilon_{r'}^{1/2} \right]^2 \quad (45)$$

где в качестве априорного распределения $F_0(f_{t'}, f_{r'})$ использовано микроканоническое распределение

$$F_0(f_{t'}, f_{r'}) = f_{t'}^{1/2} \quad (46)$$

Вместо двух констант λ_t и λ_r, появления которых следовало бы ожидать при обобщении одномерного распределения (36), в (46) входит пять констант (шестая, λ_0, определяется соотношением нормировки). В треугольнике распределения [26] функция вида (45) имеет вид изолированного холма, причем две константы ($\varepsilon_{t'}$ и $\varepsilon_{r'}$) определяют положение вершины, три другие — наибольшую и наименьшую крутизну спуска, а также ориентацию гребня в координатах $f_{v'}$, $f_{r'}$.

Можно думать, что пятипараметрическое представление неожиданности распределения является достаточно гибким для того, чтобы описать распределение энергии по степеням свободы любой трехцентровой реакции. При этом, конечно, остается открытым вопрос о выборе априорного распределения и о возможности уменьшения числа параметров при его оптимальном выборе.

Остановимся кратко на применении теоретико-информационного подхода для описания так называемого коэффициента разветвления реакции Γ^a_{bc} — отношения скоростей реакции по двум конкурирующим каналам $a\to b$ и $a\to c$.

Примером могут служить два канала реакции

$$(a)\ F + HD - \begin{cases} \to FH + D & (b) \\ \to FD + H & (c) \end{cases} \quad (47)$$

динамика которой подробно исследована траекторным методом.

Если для процессов (47, *b*) и (47, *c*) известны условные распределения $P^{усл}_b(n)$ и $P^{усл}_c(n)$, то эта информация может быть использована в качестве ограничения при минимизации дефицита энтропии полного двухканального процесса, вероятности которого представляются в виде

$$P_b(n) = P_b P^{усл}_b(n); \qquad P_c(n) = P_c P^{усл}_c(n) \quad (48)$$

Минимизация дефицита энтропии дает

$$\Gamma^a_{bc} = \frac{\sum\limits_n P_b(n)}{\sum\limits_n P_c(n)} = {}^{\circ}\Gamma^a_{bc} \exp\left[-\Delta S_b + \Delta S_c\right] \quad (49)$$

где ${}^{\circ}\Gamma^a_{bc}$ — априорный коэффициент разветвления; $\Delta S_b(\Delta S_c)$ — дефицит энтропии в канале $b(c)$, вычисленный по условным вероятностям в соответствии с формулой (27).

Таким образом, соотношение (49) предсказывает, что коэффициент разветвления отклоняется от априорного коэффициента разветвления в сторону того канала, в котором дефицит энтропии минимален. Этот вывод теоретико-информационного подхода справедлив далеко не всегда, что указывает на существенно динамический характер ограничений, определяющих появление реагентов в конкурирующих каналах (анализ многих экспериментальных результатов дан в [67]).

В заключение упомянем еще об одном интересном приложении статистического подхода к описанию реакций, в которых распределение энергии не полностью описывается статистическими законами. Речь идет о так называемой обобщенной статистической модели (ОСМ), позволяющей проследить переход от статистического

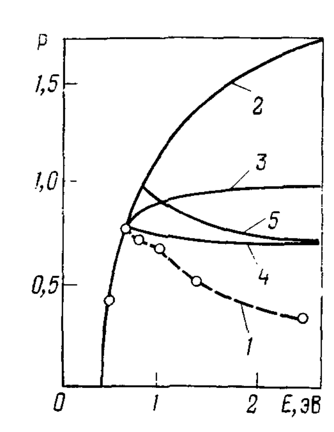


Рис. 2.8.

Вероятности коллинеарной реакции $H+H_2 \to H_2+H$ как функции полной энергии при микроканоническом начальном распределении:
1 — результаты траекторных расчетов; 2 — МПС; 3 — ВМПС; 4 — ОСМ; 5 — УОСМ (см. текст).

предела к пределу прямых реакций [68]. В рамках этой модели кроме предположения о равновероятном «размешивании» изображающих точек системы в фазовом пространстве комплекса делаются дополнительные предположения о вероятностях «выхода» траектории через поверхность комплекса, а именно, предполагается, что соответствующие вероятности равны отношению потока через критическую поверхность S^* к потоку через поверхность S_c, проходящую через область сильного взаимодействия. Указанием на применимость подхода может служить сложный характер траекторий при тесном сближении реагирующих частиц.

В качестве иллюстрации остановимся на простейшей модели процесса обмена — коллинеарной реакции $H+H_2 \to H_2+H$. Как известно, поверхность потенциальной энергии этой реакции весьма проста — она представляется двумя симметричными долинами, соединенными простым перевалом (см., например, [1]). Исследование характера траекторий на этой поверхности показывает, что при полной энергии E в интервале от порога E_0 до некоторого значения E^* все траектории из долины реагентов переваливают через барьер, т. е. ведут в долину продуктов. Вероятность реакции $P(E)$ в этой области энергий при равновероятном начальном распределении полной энергии между колебанием H_2 и относительным поступательным движением $H—H_2$ может быть рассчитана в рамках микроканонического метода переходного состояния (МПС), который для $E_0 \leqslant E \leqslant E^*$ дает точный результат [69].

При $E>E^*$ часть траекторий отражается в области барьера, причем это отражение сопровождается обменом энергии между движением по координате реакции (аналог антисимметричного колебания H_3) и симметричным колебанием H_3. Тогда точная вероятность реакции $P(E)$ при $E>E^*$ убывает (рис. 2.8). Вероятность реакции $P_{\text{МПС}}(E)$, вычисленная по методу переходного состояния (МПС), при возрастании энергии продолжает возрастать, превышая единицу. Последнее обстоятельство отражает известный дефект подхода МПС, предполагающего существование равновесного (в данном случае микроканонического) распределения непосредственно вблизи S_0^*, и проходящей через точку перевала.

Этот дефект может быть частично устранен вариационным выбором критической поверхности, требующим минимума потока

(см., например, [1]). Оказывается, что в рамках вариационного метода переходного состояния (ВМПС) оптимальные критические поверхности $S^*_{\text{мин}}$ отличаются от S_0^* при $E>E^*$: возникают две новые поверхности, смещенные симметрично относительно S_0^* в долины реагентов и продуктов. Заметим, что если S_0^* определяется на основании интуитивных соображений, то поиск $S^*_{\text{мин}}$ уже требует числового расчета, который позволяет найти траектории, целиком лежащие на $S^*_{\text{мин}}$ (траектории типа прыгающего мячика). Разумеется, при этом $P_{\text{ВМПС}}(E) < P_{\text{МПС}}(E)$.

Если отождествить теперь S_0^* с S_c, а $S^*_{\text{мин}}$ с S^*, то отношение $P_{\text{ВМПС}}(E)/P_{\text{МПС}}(E)$ дает упомянутую выше вероятность выхода системы из области комплекса через его поверхность в область продуктов. Подсчет суммарной вероятности распада комплексов на продукты дает [70] выражение

$$P_{\text{ОСМ}} = P_{\text{ВМПС}}/(2 - P_{\text{ВМПС}}/P_{\text{МПС}}) \tag{50}$$

причем это выражение справедливо при $E>E^*$. При $E<E^*$ справедливо простое приближение МПС:

$$P_{\text{ОСМ}} = P_{\text{МПС}} \tag{51}$$

Из рис. 2.8 видно, что (50) уже довольно хорошо воспроизводит точный результат. Рост погрешности при больших энергиях связан уже с преимущественным распадом комплекса в долину продуктов.

Практическая реализация формулы (50) требует нахождения поверхности $S^*_{\text{мин}}$. Если отказаться от этого и принять упрощенный вариант обобщенной статистической модели (УОСМ), то S^* следует отождествить с поверхностью во входном канале далеко от перевала. Соответственно $P_{\text{ВМПС}}(E)$ следует положить равным 1. Тогда выражение (50) заменяется на выражение

$$P_{\text{УОСМ}} = 1/(2 - 1/P_{\text{МПС}})$$

Рис. 2.8 показывает, что вероятность $P_{\text{УОСМ}}$ гораздо ближе к $P(E)$, чем $P_{\text{МПС}}$, хотя для вычисления $P_{\text{УОСМ}}$ не требуется дополнительных (по сравнению с МПС) усилий.

Этот пример еще раз демонстрирует, что статистический подход, дополненный сравнительно небольшой информацией о динамическом поведении системы, может быть использован для уточнения важных характеристик элементарных химических реакций.

Как было показано в обзоре, область приложения идей статистического подхода к динамике элементарного химического акта весьма широка. Наряду с термическими мономолекулярными реакциями, где применимость статистического описания в подавляющем большинстве случаев бесспорна и расчет константы скорости является уже рутинной задачей, нетермические мономолекулярные и бимолекулярные реакции представляют в настоящее

время также возможный объект приложения статистического метода. Кроме того, фотохимические реакции и, в частности, процессы, относящиеся к лазерной фотохимии, также являются возможным кандидатом в ряду процессов, механизм которых либо поддается статистическому описанию, либо может быть проанализирован в терминах теоретико-информационного анализа. К числу таких процессов, вероятно, могут быть отнесены бесстолкновительная диссоциация многоатомных молекул, избирательное инициирование обменных реакций предварительным лазерным возбуждением и др.

Хотелось бы упомянуть еще один вопрос, возникающий не в связи с применением статистического подхода к конкретным процессам (чем интересуются химики), а в связи с обоснованием статистической гипотезы для систем со сравнительно небольшим числом степеней свободы (область интересов физиков-теоретиков и математиков). Вопросы, поставленные еще во время становления статистической механики и долгое время остававшиеся без ответа, были ясно сформулированы и частично решены главным образом трудами советских ученых — Крылова, Колмогорова, Арнольда. Теорема Колмогорова — Арнольда — Мозера (т. н. КАМ-теорема) об общем характере траекторий в фазовом пространстве систем с небольшой ангармонической связью вызвала появление большой серии работ, посвященных ее конкретизации. Тот факт, что типичная многоатомная молекула с энергией возбуждения порядка энергии связи представляет идеальный объект приложения общей теории эргодических систем, является «счастливым обстоятельством» для обоснования и приложения статистического подхода в теории элементарных процессов.

2.7. ЛИТЕРАТУРА

1. **Никитин Е. Е.** Теория элементарных атомно-молекулярных процессов в газах. М., Химия, 1970. 456 с.
2. **Кондратьев В. Н., Никитин Е. Е., Резников А. И., Уманский С. Я.** Термические бимолекулярные процессы в газах. М., Наука, 1976. 192 с.
3. **Heller E. J., Rice S. A.** — J. Chem. Phys., 1974, v. 61, № 3, p. 936.
4. **Nordholm S., Rice S. A.** — J. Chem. Phys., 1975, v. 62, № 1, p. 157.
5. **Hase W. L.** — In: Modern Theoretical Chemistry. Dynamics of Molecular Collisions, part B. New York, Plenum Press, 1976, p. 121.
6. **Zviac D. J.** — Chem. Phys., 1977, v. 21, № 3, p. 411.
7. **Zviac D. J., Mukamel S., Ross J.** — J. Chem. Phys., 1977, v. 67, № 5, p. 2007.
8. **Procaccia I., Mukamel Sh., Ross J.** — J. Chem. Phys., 1978, v. 68, № 7, p. 3244.
9. **Кондратьев В. Н., Никитин Е. Е.** Кинетика и механизм газофазных реакций. М., Наука, 1973. 560 с.
10. **Лейн А., Томас Р.** Теория ядерных реакций при низких энергиях. М., ИЛ, 1960. 474 с.
11. **Bunker D. L., Pattingill M.** — J. Chem. Phys., 1968, v. 48, № 2, p. 772.
12. **Wong W. H., Marcus R. A.** — J. Chem. Phys., 1971, v. 55, № 12, p. 5625.
13. **Wong W. H.** — Canad. J. Chem., 1972, v. 50, № 20, p. 3386.
14. **Quack M., Troe J.** — Ber. Bunsenges. phys. Chem., 1974, Bd. 78, № 3, S. 240.

15. **Quack M., Troe J.** — Ber. Bunsenges. phys. Chem., 1975, Bd. 79, № 2, S. 170.
16. **Bernstein R. B., Levine R. D.** — In: Advances of Atomic Molecular Physics, vol. 11. New York, Academic Press, 1975, p. 215.
17. **Levine R. D., Bernstein R. B.** — In: Modern Theoretical Chemistry, vol. 3, Dynamics of Molecular Collisions. New York, Plenum Press, 1976, p. 281.
18. **Ben-Shaul A.** — Chem. Phys., 1977, v. 22, № 3, p. 341.
19. **Никитин Е. Е., Русин Л. Ю.** — Химия выс. энерг., 1975, т. 9, № 2, с. 124.
20. **Quack M., Troe J.** — Ber. Bunsenges. phys. Chem., 1976, Bd. 80, № 11, S. 1140.
21. **Robinson P. J., Holbrook K. A.** Unimolecular Reactions. New York — London, Wiley — Interscience, 1972. 380 p.
22. **Forst W.** Theory of Unimolecular Reactions. New York, Academic Press, 1973. 445 p.
23. **Troe J.** — In: International Review of Science, Physical Chemistry, Series Two, vol. 9, Chemical Kinetics, p. 127.
24. **Troe J.** — In: Physical Chemistry, vol. VIB, Kinetics of Gas Reactions. New York, Academic Press, 1975, p. 835.
25. **Quack M.** — J. Phys. Chem., 1979, v. 83, p. 150.
26. **Никитин Е. Е., Уманский С. Я.** — В кн.: Химия плазмы. М., Атомиздат, 1974, с. 8.
27. **Marcus R. A.** — J. Chem. Phys., 1975, v. 62, № 4, p. 1372.
28. **Wagner A. F., Parks E. K.** — J. Chem. Phys., 1976, v. 65, № 11, p. 4343.
29. **Kafri A.** — Chem. Phys., 1976, v. 13, № 4, p. 309.
30. **Chesnavich W. J., Bowers M. T.** — J. Chem. Phys., 1977, v. 66, № 6, p. 2306.
31. **Faist M. B.** — J. Chem. Phys., 1976, v. 65, № 12, p. 5427.
32. **Chesnavich W. J., Bowers M. T.** — J. Chem. Phys., 1978, v. 68, № 3, p. 901.
33. **Quack M., Troe J.** — Ber. Bunsenges. phys. Chem., 1975, Bd. 79, № 5, S. 469.
34. **Worry G., Marcus R. A.** — J. Chem. Phys., 1977, v. 67, № 4, p. 1636.
35. **Holmlid L., Rynefords K.** — Chem. Phys., 1977, v. 19, № 2, p. 261.
36. **Marcus R. A.** — Ber. Bunsenges. phys. Chem., 1977, Bd. 81, № 2, S. 190.
37. **Case D. A., Herschbach D. R.** — Mol. Phys., 1975, v. 30, № 5, p. 1537.
38. **Case D. A., Herschbach D. R.** — J. Chem. Phys., 1976, v. 64, № 10, p. 4212.
39. **Pechukas Ph.** — In: Dynamics Molecular Collisions, part B. New York — London, Plenum Press, 1976, p. 269.
40. **Kay K. G.** — J. Chem. Phys., 1976, v. 65, № 10, p. 3813.
41. **Verboom G. M. L., Meisels G. G.** — J. Chem. Phys., 1978, v. 68, № 6, p. 2714.
42. **Никитин Е. Е., Русин Л. Ю.** — ДАН СССР, 1971, т. 198, № 2, с. 3307.
43. **Miller W. B., Safron S. A., Herschbach D. R.** — Faraday Disc. Chem. Soc., 1967, № 44, p. 108.
44. **Safron S. A.** Ph. D. Thesis. Cambridge, Mass., Harvard University, 1969.
45. **Aniansson G. e. a.** — J. Chem. Phys., 1974, v. 61, № 12, p. 5381.
46. **Roach A. C., Child M. S.** — Mol. Phys., 1968, v. 14, № 1, p. 1.
47. **Kwei G. H., Boffardi B. R., Sun S. F.** — J. Chem. Phys., 1973, v. 58, № 4, p. 1722.
48. **Brumer P., Karplus M.** — Faraday Disc. Chem. Soc., 1973, № 55, p. 80.
49. **Lee G. T. e. a.** — J. Chem. Phys., 1968, v. 49, № 5, p. 2447.
50. **Valentini J. J., Lee Y. T.** — J. Chem. Phys., 1977, v. 67, № 11, p. 4866.
51. **Cross J. B., Blais N. C.** — J. Chem. Phys., 1971, v. 55, № 9, p. 3970.
52. **Borne T. B., Bunker D. L.** — J. Chem. Phys., 1971, v. 55, № 10, p. 4861.
53. **Coggiola M. G., Valentini J. J., Lee Y. T.** — Int. J. Chem. Kinet., 1976, v. 8, № 4, p. 605.
54. **Ham D. O., Kinsey J. L.** — J. Chem. Phys., 1970, v. 53, № 1, p. 285.
55. **Riley S. J., Herschbach D. R.** — J. Chem. Phys., 1973, v. 58, № 1, p. 27.

56. **Freund S. M. e. a.** — J. Chem. Phys., 1971, v. 54, № 6, p. 2510.
57. **Klais O.** — Ber. Bonn Univ., PIB-4-58, 1974.
58. **Benewitz H. G., Gemein H.-P., Klais O., Müller H.** — Ber. Bonn Univ., PIB-4-59, 1974.
59. **Farrus J. M., Lee Y. T.** — J. Chem. Phys., 1975, v. 63, № 8, p. 3639.
60. **Parson J. M., Lee Y. T.** — J. Chem. Phys., 1972, v. 56, № 9, p. 4658.
61. **Parson J. M. e. a.** — Faraday Disc. Chem. Soc., 1973, № 55, p. 344.
62. **Shobatake K. e. a.** — J. Chem. Phys., 1973, v. 59, № 3, p. 1416, 1427.
63. **Levine R. D., Bernstein R. B.** — Faraday Disc. Chem. Soc., 1973, № 55, p. 100.
64. **Pollak E., Levine R. D.** — Chem. Phys. Lett., 1976, v. 39, № 2, p. 199.
65. **Korsch H. J., Levine R. D.** — Chem. Phys., 1978, v. 30, № 3, p. 333.
66. **Polanyi J. C., Schreiber J. L.** — Chem. Phys., 1978, v. 31, № 1, p. 113.
67. **Levine R. D.** — Ann. Rev. Phys. Chem., 1978, v. 29, p. 59.
68. **Miller W. H.** — J. Chem. Phys., 1976, v. 65, p. 2216.
69. **Pollak E., Pechukas P.** — J. Chem. Phys., 1978, v. 69, p. 1218.
70. **Pollak E., Pechukas P.** — J. Chem. Phys., 1979, v. 70, p. 325.

STATISTICAL MODELS IN THE DYNAMIC OF ELEMENTARY CHEMICAL REACTIONS

E. E. Nikitin and L. Yu. Rusin

Summary

The statistical approach to the description of elementary chemical reactions is reviewed. After discussing the basic assumptions and various formulations of the concepts underlying this approach, the phase-space theory is described in some detail. Particular attention is paid to the relation between dynamical and statistical descriptions and to the information on the initial condition lost in an elementary collision process. The statistical theory is applied to the reactions proceeding via longlived three- and four-atom collision complexes.

УДК 541.14/15

3. НЕКОТОРЫЕ ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ РАДИАЦИОННОЙ СТОЙКОСТИ ВЕЩЕСТВ

Г. П. Житнева, С. Я. Пшежецкий

Научно-исследовательский физико-химический институт им. Л. Я. Карпова

Взаимодействие излучения с веществом — одна из важнейших проблем современного естествознания и техники. Не подлежит сомнению, что в ближайшей перспективе человечеству придется сталкиваться со все возрастающим кругом различных аспектов этой проблемы. В связи с этим возникает ряд задач и перед физической химией. Наиболее широкая из них — исследование стойкости веществ к действию различных видов излучения.

Повышенный интерес к радиационной стойкости веществ обусловлен развитием атомной энергетики, применением атомной энергии в химической технологии, а также исследованиями космического пространства, где вещества подвергаются воздействию различных видов радиации. В условиях длительного пребывания в космосе такие воздействия могут привести к заметным изменениям физико-химических свойств материалов, из которых сделаны элементы космических аппаратов. Все более актуальными становятся вопросы действия радиации на биологически активные вещества. Как известно, различные формы жизни существуют и развиваются в условиях радиационного фона. В процессе эволюции живые организмы выработали естественные защитные механизмы. Поэтому раскрыть механизмы естественной защиты и использовать их для разработки путей повышения радиационной стойкости веществ, в том числе биологически активных,— задача весьма важная. Естественно, что она должна решаться на молекулярном уровне.

Как известно, в основе поражающего действия излучений на вещества живой и неживой природы лежат первичные изменения, которые происходят в молекулах,— ионизация и возбуждение. Образовавшиеся возбужденные частицы (ионизированные и нейтральные) за короткие времена (порядка 10^{-13}—10^{-8} с) распадаются с образованием осколочных ионов, атомов, радикалов или вступают в химические реакции с молекулами и между собой. Характер и кинетика превращений веществ при радиационном воздействии во многом зависят от состояния образующихся ионов, атомов и радикалов. Поэтому проблема повышения радиационной стойкости непосредственно связана с изучением состояния, природы и свойств этих частиц. Методы радиационной стабилизации веществ и материалов должны основываться прежде всего на гашении со-

стояний возбуждения, а также на захвате активных промежуточных частиц специально вводимыми веществами (антирадами).

Развитие в последние годы методов фотоионизации молекул, фотоэлектронной спектроскопии, фотоион-фотоэлектронных совпадений, фотодиссоциации ионов позволило получать сведения об электронной структуре молекул и о поведении образующихся ионов. К настоящему времени накоплен значительный материал об электронных состояниях молекулярных ионов, их устойчивости и путях фрагментации. Метод ионизации полем оказался весьма продуктивным для исследования кинетики распада возбужденных ионов и оценки времен их жизни. Результаты исследований ионных процессов существенны для понимания превращений веществ при действии радиации и для разработки методов повышения радиационной стойкости. Их рассмотрению и посвящен обзор.

СОДЕРЖАНИЕ

3.1. ВВЕДЕНИЕ

Радиационная химия изучает воздействие на вещества частиц и излучений с энергией 10^2—10^7 эВ (γ-кванты, быстрые электроны, α-частицы, протоны отдачи и осколки деления тяжелых ядер). При прохождении через вещество все эти частицы производят сильную ионизацию, которая приводит к образованию большого количества вторичных δ-электронов (например, γ-квант с энергией 1 МэВ создает $10^4 \div 10^5$ вторичных электронов). Последние характеризуются широким спектром энергии и играют основную роль в радиационно-химических превращениях. При неупругих соударениях электронов с молекулами происходят процессы ионизации и возбуждения молекул. Для разных молекул максимум сечений процессов возбуждения соответствует энергиям электронов около $10 \div 20$ эВ, процессов ионизации — около $70 \div 100$ эВ.

Образование первичных частиц при радиолизе можно представить следующей общей схемой:

$$M \rightsquigarrow M^+ + e^- \text{ (прямая ионизация) } \tau = 10^{-17} - 10^{-16} \text{ с}$$

$$M \rightsquigarrow M^* \text{ (возбуждение) } \tau = 10^{-16} \text{ с}$$

$$M \rightsquigarrow M^{**}\,(\text{СВС}) \rightarrow \begin{cases} M \text{ (внутренняя конверсия) } \tau \geqslant 10^{-12} \text{ с} \\ M^+ + e^- \text{ (автоионизация) } \tau = 10^{-16} - 10^{-12} \text{ с} \\ \text{продукты (диссоциация) } \tau \geqslant 10^{-14} \text{ с} \end{cases}$$

(здесь τ — время протекания процесса; СВС — сверхвозбужденные состояния молекул).

Для оценки относительной роли процессов ионизации и возбуждения молекул в радиационно-химических реакциях необходимо знать вероятности этих процессов. Исследования спектров потерь энергии электронов (при энергии 70 эВ) в сочетании с измерениями энергии выбитых электронов [1, 2] показали, что вероятность ионизации молекул углеводородов (0,6—0,7) выше, чем вероятность их возбуждения. Таким образом, при действии электронов с энергиями, характерными для радиационной химии, более половины поглощенной энергии расходуется на образование ионов. Образование ионов может происходить как в результате процессов прямой ионизации, так и в результате автоионизации молекул в сверхвозбужденных состояниях (СВС) [3, 4]. Вклад автоионизации в общую ионизацию удается определить путем сопоставления фотоэлектронных спектров и кривых эффективности фотоионизации, а также изучения углового распределения фотоэлектронов [5, 6]. В некоторых веществах образование ионов происходит в основном в результате процессов прямой ионизации (например, этанол [7]), в других же (галогенбензолы [8], аллен [9]) заметный вклад в образование ионов во всех электронно-возбужденных состояниях вносит автоионизация.

Взаимодействия с участием ионов — фрагментация ионов, ионно-молекулярные реакции — играют существенную роль в цепи элементарных процессов в веществе под действием излучения. Поэтому исследование связи устойчивости или реакционной способности ионов со структурой исходных молекул весьма важно для оценки устойчивости вещества к действию радиации.

3.2. МОНОМОЛЕКУЛЯРНЫЙ РАСПАД ИОНОВ

Скорость мономолекулярного распада ионов зависит от запаса их внутренней энергии. Молекулярные ионы, образующиеся при действии ионизирующих излучений на молекулы, в общем случае оказываются в колебательно- и электронно-возбужденных состояниях. Возникновение колебательного возбуждения иона связано с изменением характеристик колебаний молекулы (межъядерного равновесного расстояния, частоты колебаний) при электронном переходе. Наиболее эффективно колебательное возбуждение ионов происходит при удалении σ-электронов, которые вносят наибольший вклад в энергию химической связи; менее эффективно — в случае π-электронов и еще менее эффективно — при удалении n-электронов гетероатомов, непосредственно не принимающих участия в химической связи. Заселенность колебательных уровней иона в основном или электронно-возбужденном состояниях зависит от механизма ионизации. Автоионизация обычно приводит к заселению более высоких колебательных уровней иона, чем прямая ионизация [8, 9]. Другим источником колебательного возбуждения

ионов является трансформация энергии электронного возбуждения иона в колебательную. Такой процесс приводит к образованию нового состояния иона с более низкой электронной энергией, но с бóльшим запасом колебательной. Заселенность различных электронных состояний ионов определяется вероятностями переходов и энергией ионизирующего электрона или кванта. При энергии электрона или кванта порядка 20 эВ реализуются почти все состояния ионов и дальнейшее увеличение энергии приводит лишь к росту числа ионов. Молекулярные ионы распределены по энергиям возбуждения в достаточно широком интервале. Средняя энергия возбуждения различна для молекул разного строения и лежит в пределах 4±2 эВ. Природа электронных состояний ионов, уровень их энергии определяют степень их стабильности и механизм распада.

3.2.1. ЭЛЕКТРОННЫЕ СОСТОЯНИЯ ИОНОВ И ПРОЦЕССЫ ДИССОЦИАТИВНОЙ ИОНИЗАЦИИ

Электронные состояния ионов, в свою очередь, определяются электронным строением исходной молекулы и типом ионизационного перехода.

Сведения о природе молекулярных орбиталей и их относительном расположении по энергиям для многих классов соединений были получены в последние годы благодаря фотоэлектронной спектроскопии (ФЭС) [8, 11, 12] и фотоионизационной масс-спектрометрии (ФИ) [4, 7].

Применение высоко монохроматических излучений для ионизации и разрешение выбитых электронов по энергиям с точностью 0,01—0,005 эВ обеспечивает большую информативность этих методов. В основе обоих методов лежит энергетическое соотношение для процесса ионизации молекул при действии квантов света:

$$h\nu = eI_N + E_{\text{к.эл}} + E^{\text{к}}_{\text{в.ион}} + E_{\text{к.ион}}$$

где I_N ($N=1, 2, 3, \ldots$) — первый или более высокий адиабатический потенциал ионизации молекулы; e — заряд электрона; $h\nu$ — энергия кванта света; $E_{\text{к.эл}}$ — кинетическая энергия электрона, освобождаемого при фотоионизации; $E^{\text{к}}_{\text{в.ион}}$ и $E_{\text{к.ион}}$ — внутренняя и кинетическая энергии иона, образовавшегося в результате фотоионизации.

Анализ кривых эффективности фотоионизации (КЭФ) и фотоэлектронных (ФЭ) спектров дает возможность определять адиабатические и вертикальные потенциалы ионизации молекул, энергии колебательных и электронных уровней возбуждения ионов. Адиабатические потенциалы ионизации молекул дают информацию об энергетической структуре заполненных валентных орбиталей молекул, поскольку энергии ионизации приближенно равны энергии соответствующих молекулярных орбиталей с обратным знаком. Изменение адиабатических потенциалов ионизации молекул для класса родственных соединений отражает влияние введения каких-либо заместителей на распределение плотности электронов в области центра ионизации. Колебательная структура ФЭ-спектра содержит сведения о характере заполненных орбиталей. При выбивании электрона из несвязывающей орбитали заселяется в основном нулевой колебательный уровень иона, и адиабатический потенциал совпадает с вертикальным. Удаление электрона со связывающей орбитали приводит к максимальному заселению одного из колебательно-возбужденных состояний иона. В этом случае вертикальный потенциал больше адиабатического. Увеличение или уменьшение колебательных частот в ионе (по сравнению с исходной молекулой) позволяет установить, с разрыхляющей или связывающей орбитали выбивается электрон. Угловое распределение электронов, освобождаемых при фотоионизации, дает сведения о природе молекулярных заполненных орбиталей и роли процессов **автоионизации.**

Исследованию связи между электронной структурой молекул и устойчивостью образующихся ионов посвящены работы [13—51]. Для решения вопроса о путях фрагментации иона исследуется зависимость между вероятностями разрыва связей в ионе и некоторыми величинами, вычисляемыми с помощью метода молекулярных орбиталей. Найдена корреляция между распределением положительного заряда в молекулярных ионах и вероятностями разрывов связей, рассчитанными из экспериментальных масс-спектров. При этом плотность положительного заряда на связи С—С была принята равной электронной плотности, создаваемой электроном высшей занятой молекулярной орбитали на этой связи в исходной молекуле. Такое соответствие получено для *н*-алканов C_3—C_{10} [13—15], первичных и вторичных алкиламинов [16, 17], изоалканов и циклоалканов [18], простых и сложных эфиров и эфиров аминокислот [19].

В работах [20, 21] дано теоретическое рассмотрение механизма неадиабатического распада катион-радикалов $R\text{—}\overset{+}{H}{}^{\bullet}$ в электронно-возбужденном состоянии. Показано, что неравновесное колебательное возбуждение связи С—Н в катион-радикале $R\text{—}\overset{+}{H}{}^{\bullet}$ в результате внутренней конверсии энергии электронного возбуждения возможно благодаря ангармонизму колебаний связи С—Н. При этом рассматривались молекулы, у которых характеристики связей С—Н в акте ионизации не меняются и поэтому прямого колебательного возбуждения этих связей не происходит. Вероятность возбуждения колебаний связи С—Н при неадиабатическом переходе увеличивается с ростом ангармоничности колебаний и конвертируемой энергии. Значения констант скорости отщепления k атома Н от $R\text{—}\overset{+}{H}{}^{\bullet}$ определяются в основном энергией связи $R\text{—}\overset{+}{H}{}^{\bullet}$. Так, при энергии связи 1,5 эВ константа скорости k равна $10^{10,7}$ c^{-1}; при 3,0 эВ константа скорости k равна $10^{6,3}$ c^{-1}. Результаты расчета дают возможность оценивать устойчивость иона по отношению к отщеплению атома Н путем сопоставления константы скорости

этого процесса с константами процессов дезактивации возбужденного состояния иона.

Рассмотрим экспериментальные данные, касающиеся связи между электронной структурой молекул и реакционной способностью образующихся из них ионов, для нескольких классов органических соединений, различающихся по типу заполненных орбиталей (n, π, σ). На примере соединений, принадлежащих к этим классам, проанализируем основные факторы, определяющие устойчивость образующихся катион-радикалов и механизм их распада.

Алканы (σ). В молекулах алканов связи С—С и С—Н осуществляются σ-электронами. Выбивание связывающих σ-электронов при ионизации приводит к изменению межъядерных расстояний С—С в ионе (по сравнению с молекулой) и в соответствии с принципом Франка — Кондона к колебательному возбуждению образующегося иона (малые сечения фотоионизации молекул в области 0—0-переходов [22]). Энергии связей С—Н и С—С в катион-радикалах алканов, рассчитанные по формуле $D^+ = D - (E_M - E_R)$ (здесь D^+ — энергия связи в ионе; D — энергия связи в молекуле; E_M и E_R — энергии ионизации молекулы и радикала [23]) равны $\sim 1 \div 1{,}5$ эВ. При фотоионизации молекул алканов уже при энергиях фотонов, превышающих энергии ионизации на 1,5 эВ, становится значительной роль процессов диссоциативной ионизации. Ослаблению связи σ-электронов в ряду CH_4—C_6H_{14} (о чем свидетельствует уменьшение адиабатических потенциалов ионизации $ПИ_{ад}$ в этом ряду) соответствует увеличение доли осколочных ионов в масс-спектрах этих соединений (табл. 3.1). Наиболее интенсивные пики в масс-спектрах насыщенных алифатических углеводородов с нормальной цепью соответствуют ионам с нечетным массовым числом и четным числом электронов, $C_nH_{2n+1}^+$ и $C_nH_{2n-1}^+$[24]. Нижеприведенные данные показывают изменение энергии связи С—Н в ряду ионов $C_3H_x^+$ ($x = 3, 4, \ldots, 8$) [25]:

Ион	$C_3H_8^+$	$C_3H_7^+$	$C_3H_6^+$	$C_3H_5^+$	$C_3H_4^+$	$C_3H_3^+$
D_{C-H}, эВ . .	0,35	4,0	2,1	4,4	1,9	6,5

Распад ионов с четным числом атомов Н идет с отрывом атомов Н в соответствии с низкими значениями энергии активации для этого процесса. Распад ионов с нечетным числом атомов Н идет с отщеплением молекулы H_2, так как образование связи между двумя отрывающимися атомами Н снижает энергию активации такого процесса.

В катион-радикалах *н*-алканов C_3H_8—$C_{10}H_{22}$, в соответствии с расчетами по методу эквивалентных молекулярных орбиталей [15], максимальная плотность положительного заряда приходится на центральную связь С—С. Это согласуется с наибольшей вероятностью разрыва этой связи в процессе первичной фрагментации иона [13].

Таблица 3.1. Относительная интенсивность пиков осколочных ионов в масс-спектрах углеводородов

Соединение	$ПИ_{ад}$, В	$\frac{\sum I_{оск}^*}{\sum I_{оск} + I_М}$	Соединение	$ПИ_{ад}$, В	$\frac{\sum I_{оск}^*}{\sum I_{оск} + I_М}$
Метан	13,00	0,53	*н*-Бутан	10,63	0,96
Этан	11,65	0,86	*н*-Пентан	10,33	0,97
Пропан	11,07	0,88	*н*-Гексан	10,27	0,97

* $I_{оск}$ — интенсивность пиков осколочных ионов; $I_М$ — интенсивность пиков материнских ионов.

При замещении в молекуле алкана атома Н метильной группой адиабатический потенциал ионизации понижается, в масс-спектре появляются интенсивные пики, соответствующие разрыву связи С—С у третичного атома углерода, и относительная интенсивность пиков молекулярных ионов в масс-спектре по сравнению с соответствующими *н*-алканами понижается (табл. 3.2). Наличие четвертичного атома С обусловливает еще большую интенсивность распада и изменение состава осколочных ионов. Преимущественный разрыв связи С—С в месте разветвления изоалкана соответствует наибольшей плотности положительного заряда на этой связи [18].

Экспериментальные данные о распаде молекулярных катион-радикалов алканов находятся в хорошем соответствии с теоретическими расчетами констант скорости их распада [20, 21]. Низким энергиям связи R—H (1—1,5 эВ) соответствуют константы отщепления атома Н порядка 10^{11} $с^{-1}$. Благодаря таким высоким значениям этой константы процесс распада катион-радикалов $R{-}H^{+\bullet}$ успешно конкурирует с возможными процессами дезактивации данного состояния. Таким образом, поскольку ионизация молекул алканов происходит в результате выбивания связывающих σ-электронов, устойчивость молекулярных ионов по отношению к распаду мала.

Алифатические соединения с гетероатомами (n, σ). У алифатических соединений, содержащих гетероатомы (спиртов, альдегидов, кетонов, карбоновых кислот, сложных эфиров, аминов, алкилгалогенидов и др.), верхний электронный уровень основного состояния соответствует несвязывающей n-орбитали [7, 27—29]. Плотность электронов n-орбитали максимальна на гетероатоме, а степень ее делокализации зависит от природы функциональных групп и их расположения по отношению к хромофорной группе. Первый адиабатический потенциал ионизации этих соединений соответствует выбиванию электрона неподеленной пары гетероатома. Увеличение длины алкильной цепи в молекулах $R-(CH_2)_nX$ (где X= $\cdot NH_2$, $\cdot OH$, Hal), $CH_3COO(CH_2)_nCH_3$, $CH_3CO(CH_2)_nCH_3$ и замещение атомов Н на метильные группы у углерода, соседнего с хро-

Таблица 3.2. Влияние разветвления цепи углеводорода на стабильность ионов и характер их распада [26]

Молекула	$ПИ_{ад}$, В	Продукты фотоионизации	$I_{отн}$	
			$E_{эл}$ = 70 эВ	$E_{h\nu}$ = 11 эВ
н-Гексан C—C—C—C—C—C	10,27	$C_6H_{14}^{+}$ $C_6H_{13}^{+}$ $C_6H_{12}^{+}$ $C_2H_5^{+}$	0,028	100 6,3 4,5 2,2
2-Метилпентан C—C—C—C—C (C при втором атоме)	10,12	$C_6H_{14}^{+}$ $C_4H_9^{+}$ $C_3H_7^{+}$	0,012	100 14,4 14,7
2,2-Диметилбутан C—C(C)(C)—C—C	10,06	$C_6H_{14}^{+}$ $C_5H_{11}^{+}$ $C_4H_9^{+}$ $C_4H_8^{+}$ $C_3H_7^{+}$	0,0002	42,3 59,8 100,0 16,0 4,2

моформой группой, приводят к увеличению электронной плотности в окрестности гетероатома и уменьшению первого адиабатического потенциала ионизации (табл. 3.3). Выбивание электрона *n*-орбитали в молекулах спиртов, альдегидов, кетонов, аминов и сложных эфиров сопровождается изменением межъядерного равновесного расстояния в ионе по сравнению с молекулой и возбуждением колебаний хромофорной группы. Степень изменения межъядерных расстояний зависит от природы заместителей в молекуле. Изменение межъядерного расстояния является следствием обменного взаимодействия неспаренного электрона на гетероатоме с электронами $\sigma_{C_\alpha - H}$ и $\sigma_{C_\alpha - C_\beta}$-орбиталей. При достаточной энергии колебательного возбуждения катион-радикала происходит изменение его электронно-ядерной конфигурации и распад [30]

$$\begin{matrix} R \\ H_3C \end{matrix}\!\!>C{=}O \xrightarrow{h\nu} \begin{matrix} R \\ H_3C \end{matrix}\!\!>C{=}O^{\overset{+}{\cdot}} + e^- \longrightarrow CH_3{-}C{\equiv}O^+ + R$$

где R=H, $\cdot CH_3$, $\cdot C_2H_5$, $\cdot C_3H_7$.

Нестабильность колебательно-возбужденного катион-радикала с неспаренным электроном на гетероатоме характерна для спиртов, альдегидов, кетонов, сложных эфиров, аминов. Основные пути распада колебательно-возбужденных катион-радикалов представлены в табл. 3.3. При удалении электрона неподеленной пары гетероатома в спиртах и аминах происходит в основном разрыв связей C_α—H и C_α—C_β. Относительные вероятности разрыва связей в ионах первичных и вторичных алкиламинов, установленные на основе распределения положительного заряда в этих соединениях

Таблица 3.3. Характеристики первичных процессов фотоионизации алифатических соединений с гетероатомами

Соединение	Тип ионизирующейся орбитали	Продукты фотоионизации	ПП*, В	$\frac{\sum I_{оск}}{\sum I_{оск} + I_м}$	Литература
Этанол C_2H_5OH	*n*	$C_2H_5OH^{\overset{+}{\cdot}}$	10,49	0,60	[7, 30]
		$CH_3CHOH^+ + H$	10,80		
		$CH_2OH^+ + \dot{C}H_3$	11,20		
	σ	$C_2H_5OH^{\overset{+}{\cdot}}$	11,6		
		$CH_3CHOH^+ + H$	11,7		
		$CH_2OH^+ + \dot{C}H_3$	11,6		
Изопропанол $(CH_3)_2CHOH$	*n*	$(CH_3)_2CHOH^{\overset{+}{\cdot}}$	10,10	0,94	[7, 30]
		$(CH_3)_2COH^+ + H$	10,30		
		$CH_3CHOH^+ + \dot{C}H_3$	10,40		
		$CH_3COH^{\overset{+}{\cdot}} + CH_4$	10,23		
	σ	$(CH_3)_2COH^+ + H$	11,3		
		$CH_3CHOH^+ + \dot{C}H_3$	11,3		
		$CH_3COH^{\overset{+}{\cdot}} + CH_4$	11,3		
трет-Бутанол $(CH_3)_3COH$	*n*	$(CH_3)_2COH^+ + \dot{C}H_3$	9,87	1,0	[7, 30
	σ	$(CH_3)_2COH^+ + \dot{C}H_3$	11,0		
Муравьиная кислота HCOOH	*n*	$HCOOH^{\overset{+}{\cdot}}$	11,31	0,49	[27]
		$COOH^+ + H$	12,26		
		$HCO^+ + \dot{O}H$	12,65		
Метилформиат $HCOOCH_3$	*n*	$HCOOCH_3^{\overset{+}{\cdot}}$	10,84	0,73	[27]
		$CH_3OH^{\overset{+}{\cdot}} + CO$	11,30		
		$CH_2OH^+ + H\dot{C}O$	11,37		
Этилформиат $HCOOC_2H_5$	*n*	$HCOOC_2H_5^{\overset{+}{\cdot}}$	10,60	0,94	[27]
		$HCOO^+ + \dot{C}_2H_5$	11,12		
		$CH_2OH^+ + \dot{C}H_3 + CO$	11,76		
		$C_2H_4^{\overset{+}{\cdot}} + HCOOH$	10,88		

Продолжение

Соединения	Тип ионизирующейся орбитали	Продукты фотоионизации	ПП*, в	$\frac{\sum I_{оск}}{\sum I_{оск} + I_м}$	Литература
Пропилформиат $HCOOC_3H_7$	*n*	$HCOOC_3H_7^{+\cdot}$	10,50		
		$C_3H_6^{+\cdot} + HCOOH$	10,50	0,99	[27]
		$CH_2OH^+ + CO + \dot{C}_2H_5$	11,70		
Метиламин CH_3NH_2	*n*	$CH_3NH_2^{+\cdot}$	9,02		
		$CH_2{=}NH_2^+ + H$	9,95	0,30	[7]
	σ	$CH_2{=}NH_2^+ + H$	12,1		
Этиламин $C_2H_5NH_2$	*n*	$CH_3CH_2NH_2^{+\cdot}$	8,86		
		$CH_3CH{=}NH_2^+ + H$	9,80		
		$CH_2{=}NH_2^+ + \dot{C}H_3$	9,28	0,60	[7]
	σ	$CH_3CH{=}NH_2^+ + H$	11,07		
		$CH_2{=}NH_2^+ + \dot{C}H_3$	11,07		
н-Бутиламин $CH_3(CH_2)_3NH_2$	*n*	$CH_3(CH_2)_3NH_2^{+\cdot}$	8,68		
		$CH_3(CH_2)_2CH{=}NH_2^+ + H$	10,0	0,87	[7]
		$CH_2{=}NH_2^+ + \dot{C}_3H_7$	9,27		
	σ	$CH_2{=}NH_2^+ + \dot{C}_3H_7$	10,7		
трет-Бутиламин $(CH_3)_3CNH_2$	*n*	$(CH_3)_3CNH_2^{+\cdot}$	8,60		
		$(CH_3)_2C{=}NH_2^+ + \dot{C}H_3$	8,82	0,99	[7]
	σ	$(CH_3)_3CNH_2^{+\cdot}$	9,5		
		$(CH_3)_2C{=}NH_2^+ + \dot{C}H_3$	10,9		
Диэтиламин $(C_2H_5)_2NH$	*n*	$(C_2H_5)_2NH^{+\cdot}$	8,0		
		$C_2H_5NH{=}CHCH_3^+ + H$	8,8		
		$C_2H_5NH{=}CH_2^+ + \dot{C}H_3$	8,85		
	σ	$(C_2H_5)_2NH^{+\cdot}$	11,08	0,83	[7, 31]
		$C_2H_5NH{=}CHCH_3^+ + H$	10,6		
		$CH_2{=}NHC_2H_5^+ + \dot{C}H_3$	10,9		
Триэтиламин $(C_2H_5)_3N$	*n*	$(C_2H_5)_3N^{+\cdot}$	7,58		
		$(C_2H_5)_2N{=}CHCH_3^+ + H$	9,9	0,90	[7, 31]
		$(C_2H_5)_2N{=}CH_2^+ + \dot{C}H_3$	8,7		
Триметиламин $(CH_3)_3N$	*n*	$(CH_3)_3N^{+\cdot}$	7,83	0,87	[28]
		$(CH_3)_2NCH_2^+ + H$	9,50		

*ПП — потенциал появления ионов.

[16, 17], соответствуют обнаруженным экспериментально: $C_\alpha - C_\beta > C_\alpha - H > C_\alpha - N$. Таким образом, ионизация молекул спиртов, альдегидов, кетонов, сложных эфиров, аминов путем выбивания электрона неподеленной пары гетероатома сопровождается их диссоциацией.

Иная картина наблюдается при фотоионизации алкилгалогенидов RX (где $R{=}CH_3$, C_2H_5, $X{=}I$, Cl, Br) [32, 33] и алкилсульфидов [29] в первой ионизационной полосе. При выбивании электрона из неподеленной пары электронов, локализованной на атоме галогена или серы, не происходит изменения межъядерных равновесных расстояний. Поэтому при ионизации в *n*-полосе заселяются только нижние колебательные уровни, энергия которых недостаточна для диссоциации катион-радикалов.

Ионизация молекул алифатических соединений с гетероатомами в результате удаления электрона с σ-орбитали происходит при более высоких энергиях фотонов и электронов, чем ионизация путем удаления электрона с *n*-орбитали гетероатома. Из табл. 3.3 видно, что электронно-возбужденные катион-радикалы (соответствующие второй ионизационной полосе) нестабильны и претерпевают распад по тем же каналам, что и колебательно-возбужденные катион-радикалы, образованные удалением электрона с *n*-орбитали.

Вторые потенциалы ионизации метилгалогенидов (CH_3X, где X=Cl, Br, I) соответствуют отрыву электрона с σ_{C-X}-орбитали [32]. Образование ионов $CH_3X^+(\tilde{A})$* сопровождается появлением в масс-спектре фотоионизации осколочных ионов CH_3^+:

$$CH_3X \xrightarrow{h\nu} CH_3X^+(\tilde{A}) + e^- \longrightarrow CH_3^+ + X$$

Вторые потенциалы ионизации метилгалогенидов и потенциалы появления ионов CH_3^+ уменьшаются в ряду $CH_3Cl \rightarrow CH_3I$ (потенциалы появления 13,3; 12,8; 12,0 В). При диссоциации CH_3Cl^+ и CH_3Br^+ стабилизация положительного заряда происходит только на углеводородной группе CH_3, а в случае CH_3I — на группе CH_3 и атоме I.

Потенциалы ионизации алифатических сульфидов, характеризующие удаление электронов с σ_{C-H}-, σ_{C-C} и σ_{C-S}-орбиталей ($E_{h\nu} > 10$ эВ), уменьшаются при замене атома H в CH_3SH на алкильную группу и ее удлинении (потенциалы ионизации CH_3SH, CH_3SCH_3, $(C_2H_5)_2S$ равны 9,44, 8,69 и 8,42 В соответственно) [29]. При этом уменьшается энергия соответствующей связи и возрастает интенсивность пиков осколочных ионов в ряду $CH_3SH \rightarrow C_2H_5SC_2H_5$ (67,3—85,5%).

Выход процессов диссоциативной фотоионизации зависит от энергии, необходимой для их протекания (и равной численно раз-

* $\tilde{X}$, $\hat{A}$, $\tilde{B}$, $\tilde{C}$, ... — буквы обозначают порядок расположения электронных состояний по энергии (*E* увеличивается слева направо).

ности между потенциалом появления осколочных ионов из определенного состояния исходного иона и первым адиабатическим потенциалом для этого состояния иона). В спиртах и аминах наиболее энергетически выгодными являются процессы, идущие с образованием стабильных ионов $R_2C{=}OH^+$, $R_2C{=}NH_2^+$, в кетонах — с образованием ионов $R{-}C{\equiv}O^+$. Выделение энергии в результате образования новой связи в осколочном ионе снижает энергию процесса диссоциации. При переходе от этанола к *трет*-бутанолу энергия возбуждения, необходимая для диссоциации катион-радикала спирта в основном электронном состоянии, снижается от 0,71 эВ до нуля (в последнем случае энергия стабилизации осколочного иона $(CH_3)_2C{=}OH^+$ полностью компенсирует разрыв связи С—С). В этом же ряду падает до нуля относительная интенсивность материнских ионов в масс-спектре фотоионизации. Уменьшение энергии диссоциации катион-радикалов в рядах CH_3NH_2, $CH_3CH_2NH_2$, $(CH_3)_2CHNH_2$, $(CH_3)_3CNH_2$ и $HCOOH$, $HCOOCH_3$, $HCOOC_2H_5$, $HCOOC_3H_7$ также приводит к уменьшению относительной интенсивности в масс-спектрах пиков материнских ионов и увеличению интенсивности пиков осколочных ионов (табл. 3.3). В масс-спектрах фотоионизации *трет*-бутиламина и пропилформиата интенсивность молекулярных ионов практически равна нулю.

Ароматические углеводороды и гетероароматические соединения (π, σ). Ароматические углеводороды представляют собой основной тип молекул с π- и σ-орбиталями. К молекулам этого типа относятся также ароматические соединения с гетероатомами, неподеленная пара которых включена в систему π-электронов (ароматические амины, спирты, эфиры, сульфиды, гетероциклические соединения с N, O, S).

Строение молекул ароматических углеводородов характеризуется наличием единой π-электронной системы. Сопряжение π-электронов бензольных колец в полиаценах приводит к понижению первого адиабатического потенциала ионизации (благодаря уменьшению энергии верхней π-орбитали) и повышению устойчивости молекулярного иона. Высокая стабильность молекулярных ионов является характерной чертой ароматических углеводородов (полиаценов, полифенилов); в масс-спектрах этих соединений молекулярным ионам отвечают наиболее интенсивные пики (табл. 3.4).

Диссоциативная ионизация молекул ароматических углеводородов начинается при энергиях, значительно превышающих энергии, соответствующие первым потенциалам ионизации. Так, диссоциация бензола начинается при энергиях фотонов, соответствующих удалению электрона с σ_{C-H}-орбитали с E_{1u}-симметрией [35—37]:

$$C_6H_6 \xrightarrow{h\nu} C_6H_5^+ + H + e^-$$

Потенциал появления иона $C_6H_5^+$ при фотоионизации равен 13,9 В, в то время как первый, второй и третий потенциалы ионизации бензола равны соответственно 9,24 (удаление электрона с

Таблица 3.4. Параметры масс-спектров ароматических углеводородов (энергия электронов 50 эВ) [34]

Соединение	Продукты	ПП, В	$I_{отн}$
Бензол C_6H_6	$C_6H_6^{+\cdot} + e^-$	9,22	100,00
	$C_6H_5^+ + H$	14,44	18,0
	$C_6H_4^{+\cdot} + H_2$	14,49	3,8
	$C_4H_4^{+\cdot} + C_2H_2$	14,95	27,0
	$C_3H_3^+ + \dot{C}_3H_3$	15,17	39,0
	$C_2H_2^{+\cdot} + 2C_2H_2$	18,60	5,2
Дифенил $C_{12}H_{10}$	$C_{12}H_{10}^{+\cdot}$	8,96	100,0
	$C_{12}H_9^+ + H$	14,36	38,5
	$C_{12}H_8^{+\cdot} + H_2$	16,89	28,6
	$C_{10}H_8^{+\cdot} + C_2H_2$	14,81	7,5
	$C_9H_7^+ + \dot{C}_3H_3$	16,08	9,0
	$C_6H_5^+ + \dot{C}_6H_5$	18,2	14,0
Фенантрен $C_{14}H_{10}$	$C_{14}H_{10}^{+\cdot}$	8,1	100
	$C_{14}H_9^+ + H$	16,25	11,3
	$C_{12}H_8^{+\cdot} + H_2$	18,58	19,2
	$C_{12}H_8^{+\cdot} + C_2H_2$	16,63	9,5
	$C_{12}H_7^+ + C_2H_2 + H$	19,63	10,2
Дифенилацетилен $C_{14}H_{10}$	$C_{14}H_{10}^{+\cdot}$	8,85	100
	$C_{14}H_9^+ + H$	15,13	11,1
	$C_{14}H_8^{+\cdot} + H_2$	16,6	18,8
	$C_{12}H_8^{+\cdot} + C_2H_2$	15,58	7,5
	$C_{12}H_7^+ + C_2H_2 + H$	17,46	9,6

верхней π-орбитали), 11,49 (удаление электрона с σ-орбитали уровня E_{2g}) и 12,2 В (удаление электрона с π-орбитали уровня A_{2u}). Процессы с разрывом связи С—С происходят при еще более высоких энергиях фотонов, ~15—17 эВ.

Энергия диссоциации связи R—H в катион-радикалах ароматических углеводородов близка к ~3—5 эВ [7], что в соответствии с расчетами [21] должно приводить к низкому значению константы скорости отщепления атома H, $\leqslant 10^6$ с$^{-1}$. Распад катион-радика-

лов ароматических углеводородов в электронно-возбужденных состояниях может подавляться процессом внутренней конверсии энергии, константа скорости которого в π-сопряженных системах достаточно велика. Нарушение сопряжения π-электронов приводит к уменьшению энергии связи R—H в катион-радикале, уменьшению скорости внутренней конверсии энергии и вследствие этого к уменьшению стабильности материнского иона. Так, при переходе от дифенила к дифенилметану потенциалы появления осколочных ионов уменьшаются и относительная интенсивность пиков материнских ионов в масс-спектре понижается с 0,36 до 0,20:

$$C_6H_5—C_6H_5^{+\cdot} \longrightarrow C_6H_5C_6H_4^+ + H \quad \text{потенциал появления } 14{,}36 \text{ В}$$

$$(C_6H_5)_2CH_2^{+\cdot} \longrightarrow (C_6H_5)_2CH^+ + H \quad \text{потенциал появления } 10{,}93 \text{ В}$$

При увеличении расстояния между фенильными ядрами наблюдается понижение устойчивости материнского иона. В масс-спектре дифенилпропана относительная интенсивность пиков материнских ионов всего лишь 0,07. Наличие ненасыщенности в «мостике» увеличивает стабильность иона. В дифенилэтилене доля материнских ионов 0,5, а в дифенилацетилене 0,7. Таким образом, причиной высокой стабильности полифенилов и полиаценов является сопряжение π-электронов колец.

В масс-спектрах ароматических аминов пики молекулярных ионов являются весьма интенсивными (в отличие от наблюдающегося для алифатических аминов). Ионизация ароматических аминов в области первого потенциала ионизации обусловлена вырыванием одного из π-электронов бензольного кольца, а не одного из несвязывающих электронов атома азота [28, 38]. Замещение атомов H в группе $\cdot NH_2$ или в бензольном ядре приводит к снижению потенциалов ионизации и уменьшает устойчивость материнских ионов (табл. 3.5).

Диссоциативная фотоионизация N,N-диметиланилина, *о*- и *п*-толуидина происходит при энергиях фотонов, превышающих третий потенциал ионизации (удаление *n*-электрона атома N). Важно отметить, что энергии диссоциации составляют 3,5—3,7 эВ и близки к энергиям разрыва связей в нейтральных молекулах. В случае же алифатических аминов, а также ароматических аминов, у которых сопряжение между неподеленной парой и фенильным кольцом нарушено (бензиламин), энергии уровней распада значительно ниже, поскольку часть энергии при распаде компенсируется за счет образования новой связи в осколочном ионе. Для дифениламина и трифениламина благодаря наличию единой π-системы характерна высокая стабильность материнских ионов. В масс-спектрах фотоионизации этих соединений при $E_{h\nu}=13$ эВ осколочные ионы отсутствуют [7, 38].

Гетероароматические соединения (*n*, π, σ). К молекулам с *n*-, π- и σ-орбиталями относятся ароматические соединения с гетеро-

*Таблица 3.5. Фотоионизация ароматических аминов [38]**

Соединение	Потенциал ионизации, В	ПП, В	Продукты	$\frac{I_{оск}}{I_{оск}+I_м}$
Анилин $C_6H_5NH_2$	7,70; 8,90; 10,31; 11,63		Стабилен до 11,63 эВ	Осколочные ионы отсутствуют
N,N-Диметиланилин $C_6H_5N(CH_3)_2$	7,13; 8,63; 9,75	10,56	$C_6H_5NCH_3CH_2^+ + H$	0,55
п-Толуидин *п*-$CH_3C_6H_4NH_2$	7,24; 8,50; 9,96	11,0	$CH_2C_6H_4NH_2^+ + H$	0,33
о-Толуидин *о*-$CH_3C_6H_5NH_2$	7,44; 8,61; 10,43	11,25	*о*-$CH_2C_6H_4NH_2^+ + H$	0,25

* $E_{h\nu}=12{,}08$ эВ.

атомами, неподеленная пара которых не включена в сопряжение (ароматические альдегиды и кетоны, хиноны, азины, ароматические нитросоединения). Основные закономерности фотодиссоциации этого типа соединений, их стабильность определяются относительным положением *n*- и π-орбиталей. В табл. 3.6 представлены потенциалы появления молекулярных и осколочных ионов ароматических соединений, содержащих группы —C(O)H и >C=O [39].

Первые адиабатические потенциалы бензальдегида, ацетофенона и бензофенона соответствуют удалению электрона с $n(2p_y)$-орбитали группы >C=O, вторые потенциалы ионизации — удалению электрона с π-орбитали. В области энергий фотона между I и II потенциалами ионизации происходит диссоциативная фотоионизация с образованием ионов $C_6H_5C{\equiv}O^+$ со структурой, характерной для осколочных ионов алифатических кетонов. Энергии связи в катион-радикалах бензальдегида, ацетофенона и бензофенона невелики, 0,5—1,5 эВ. Часть энергии, необходимой для реакции, компенсируется за счет образования новой связи с участием неспаренного электрона на гетероатоме. Электронно-возбужденные состояния ионов $C_6H_5CHO^{+}$ и $C_6H_5COCH_3^{+\cdot}$ претерпевают распад также с образованием ионов $C_6H_5C{\equiv}O$.

При переходе к соединениям с большим числом колец (табл. 3.6) происходит уменьшение энергии верхней π-орбитали и инверсия *n*- и π-уровней основного состояния. Поэтому первая ионизационная полоса этих соединений отвечает образованию катион-радикалов в основном электронном состоянии путем отрыва электрона с π-орбитали. Диссоциативная фотоионизация осуществляется в результате разрыва связи C—H при относительно высоких энергиях фотона. Энергии диссоциации катион-радикалов 2-нафтальдегида, *п*-дифенилальдегида и 9-антраценальдегида рав-

Таблица 3.6. Потенциалы появления молекулярных и осколочных ионов, энергии диссоциации D^+ молекулярных ионов, содержащих группу $>C{=}O$ [7]

Соединение	Продукты	ПП, В	D^+, эВ
Бензальдегид	$C_6H_5CHO^{+\cdot}$	9,50; 10,9	
	$C_6H_5C{=}O^+ + H$	10,56	1,06
Ацетофенон	$C_6H_5COCH_3^{+\cdot}$	9,28; 10,8	
	$C_6H_5C{\equiv}O^+ + \dot{C}H_3$	9,80	0,52
Бензофенон	$C_6H_5COC_6H_5^{+\cdot}$	9,14	
	$C_6H_5C{\equiv}O^+ + \dot{C}_6H_5$	10,60	1,46
2-Нафтальдегид	$C_{11}H_8O^{+\cdot}$	8,43	
	$C_{11}H_7O^+ + H$	11,22	2,8
п-Дифенилальдегид	$C_{13}H_{11}O^{+\cdot}$	8,47	
	$C_{13}H_{10}O^+ + H$	11,63	3,2
9-Антраценальдегид	$C_{15}H_{10}O^{+\cdot}$	7,69	
	$C_{15}H_9O^+ + H$	10,55	3,3

ны ~3 эВ. Сравнение этих значений с энергиями диссоциации катион-радикалов $C_6H_5CHO^{+\cdot}$, $C_6H_5COCH_3^{+\cdot}$ и $(C_6H_5)_2CO^{+\cdot}$ свидетельствует о повышенной энергетической стабильности соединений, у которых имеется сопряжение нескольких бензольных колец. Стабильность повышается и при введении в ядро хинонов оксигрупп и сопряжении бензольных колец. Таким образом, если наиболее слабо связанными электронами в карбонильном соединении являются электроны неподеленной пары атома кислорода, то ионизация в первой полосе осуществляется выбиванием *n*-электрона; образовавшиеся катион-радикалы претерпевают распад (бензальдегид, ацетофенон, парабензохинон). Однако при инверсии *n*- и *π*-уровней молекул (2-нафтальдегид, оксипроизводные 9,10-антрахинона, 6,13-пентаценхинон) выход диссоциативной фотоионизации уменьшается на порядок и более.

Данные о процессах диссоциативной ионизации для различных классов соединений приводят к выводу, что распад молекулярных ионов в первую очередь определяется электронной структурой молекул, так как она обусловливает природу электронных состояний образующихся ионов, а следовательно, и их устойчивость по отношению к распаду.

Один из важнейших вопросов теории мономолекулярного распада ионов — применимость статистической теории для описания процесса. В соответствии с этой теорией распад иона происходит только из основного электронного состояния. Поэтому необходимым условием диссоциации электронно-возбужденного иона является предварительный переход электронной энергии в колебательную с последующим сосредоточением ее по законам статистики на разрываемой связи.

Данные методов фотодиссоциации ионов [40—44] и фотоион-фотоэлектронных совпадений [37, 45], позволяющих исследовать пути фрагментации ионов в определенных электронных состояниях, привели к выводу, что для некоторых молекул продукты фрагментации из электронно-возбужденных и основного состояний иона различны. Ионы $C_2F_6^+$ [46] в основном электронном состоянии распадаются с образованием ионов CF_3^+:

$$C_2F_6^+(\tilde{X}) \longrightarrow CF_3^+ + CF_3$$

Из первого электронно-возбужденного состояния ионы $C_2F_6^+(\tilde{A})$ образуют только ионы $C_2F_5^+$:

$$C_2F_6^+(\tilde{A}) \longrightarrow C_2F_5^+ + F$$

Аналогичная картина наблюдается при фотоионизации метилгалогенидов [32, 42]. Диссоциация ионов метилгалогенидов $CH_3X^+(\tilde{B})$ происходит только по каналу

$$CH_3X^+(\tilde{B}) \longrightarrow CH_2X^+ + H$$

хотя в принципе возможна внутренняя конверсия в состояние $CH_3X^+(\tilde{A})$ и образование продуктов CH_3^+ и X. Катион-радикал бутирофенона в процессе фотодиссоциации [47] распадается по двум различным каналам в зависимости от его состояния:

$$PhC(=\overset{+\cdot}{O})CH_2CH_2CH_3 \xrightarrow{\sim 310\ нм} \dot{P}h + {}^+O{\equiv}C{-}CH_2CH_2CH_3$$

$$PhC(=\overset{+\cdot}{O})CH_2CH_2CH_3 \xrightarrow{\sim 440\ нм} PhC(\overset{+\cdot}{O}H){=}CH_2 + CH_2{=}CH_2$$

Предполагается, что разрыв α-связи реализуется в результате возбуждения катион-радикала бутирофенона в отталкивательное состояние ($\tau \approx 10^{-13}$ с) [48]. Электронно-возбужденные ионы производных триметиламина $(CH_3)_2NCHR$ (где R=—CH=CH$_2$, —C≡CH) распадаются с образованием ионов $(M—H)^+$, где *M* — молекула, и $C_3H_6^+$ непосредственно из электронно-возбужденного состояния.

Продукты диссоциации катион-радикалов алкиламинов RNH_2, $(C_2H_5)_3N$, $(CH_3)_2NCH_2R'$ (где R=—C_nH_{2n+1}, R′=H, —CH_3, —CN, —CF_3, —$COCH_3$) в основном электронном и электронно-возбужденном состояниях одинаковы [28, 31]. Это дает основание считать, что диссоциации электронно-возбужденных катион-радикалов предшествует переход в основное электронное состояние с боль-

шим запасом колебательной энергии. При диссоциации электронно-возбужденных катион-радикалов $(CH_3)_2NCH_2Si(CH_3)_3^{+\cdot}$ происходят два процесса: распад из возбужденного состояния с образованием ионов CH_3^+ и переход в основное электронное состояние с последующим распадом на $(CH_3)_2NCH_2^+$ и $\cdot Si(CH_3)_3$.

Таким образом, механизм диссоциации ионов в электронно-возбужденных состояниях определяется соотношением скоростей их распада и дезактивации в более низкоэнергетические состояния. В процессе внутренней конверсии энергии возможна локализация колебательной энергии на отдельной связи. Такая возможность реализуется, если колебания связи являются ангармоническими [21]. Вероятность возбуждения колебаний увеличивается с ростом ангармоничности и конвертируемой энергии. Неравновесное колебательное возбуждение связей в процессе внутренней конверсии должно приводить к преимущественному разрыву их. Из приведенных данных следует, что реальный процесс распада электронно-возбужденных ионов значительно сложнее, чем предсказывает квазиравновесная теория, поэтому она может иметь лишь ограниченное применение. Квазиравновесная теория соответствует такой физической модели процесса, когда скорость деградации электронной энергии иона значительно превышает скорость его распада в электронно-возбужденном состоянии и конвертируемая энергия равновероятно распределяется по всем колебательным модам системы. Поскольку при ионизации молекул электронами с энергией 50—100 эВ образуются ионы в различных электронных состояниях, устойчивость молекул в условиях радиолиза является функцией распределения ионов по состояниям, констант скоростей распада в этих состояниях, констант скоростей безызлучательного переноса энергии и (при давлениях, обычно используемых при радиолизе, >100 Па) констант релаксации электронного и колебательного возбуждения.

3.2.2. СКОРОСТЬ МОНОМОЛЕКУЛЯРНОГО РАСПАДА ИОНОВ

Скорость мономолекулярного распада ионов наряду с другими параметрами в большой степени влияет на кинетику радиационно-химических превращений и, следовательно, на устойчивость веществ к действию излучений. В зависимости от соотношения времени распада иона и времени между столкновениями иона с молекулами в ионно-молекулярные реакции могут вступать либо молекулярные, либо осколочные ионы. Например, в этилбензоле, бензоле, толуоле [52] при давлениях, меньших 10^{-1} Па в ионно-молекулярные реакции вступают осколочные ионы, тогда как при давлениях, бóльших 1 Па,— молекулярные ионы.

В табл. 3.7 представлены времена распада некоторых ионов. Техника измерения времен жизни ионов, образующихся при электронном ударе, основывалась либо на измерении анизотропии распределения осколочных ионов [53], либо на измерении кинетической энергии осколочных ионов в сильном электрическом поле [54, 55]. Богатая информация получена о временах распада ионов методом ионизации в поле [56—62]. Первые два метода дают сведения о временах жизни электронно-возбужденных состояний ионов, третий — о временах распада колебательно-возбужденных ионов в основном электронном состоянии.

Таблица 3.7. Времена распада ионов τ

Процесс	Способ ионизации	τ, с	Литература
$C_6H_{14}^{+\cdot} \longrightarrow C_4H_9^+ + \dot{C}_2H_5$	Электронный удар	$1,0 \cdot 10^{-12}$	[53]
$C_6H_{14}^{+\cdot} \longrightarrow C_3H_7^+ + \dot{C}_3H_7$	То же	$5,7 \cdot 10^{-10}$	[54]
$C_6H_{14}^{+\cdot} \longrightarrow C_4H_8^+ + \dot{C}_2H_8$	»	$1,4 \cdot 10^{-10}$	[54]
$C_2H_4^{+\cdot} \longrightarrow C_2H_3^+ + H$	»	$1,4 \cdot 10^{-9}$	[54]
$C_2H_4^{+\cdot} \longrightarrow C_2H_2^{+\cdot} + H_2$	»	$8,7 \cdot 10^{-10}$	[54]
$C_2H_6^{+\cdot} \longrightarrow C_2H_4^{+\cdot} + H_2$	»	$9,6 \cdot 10^{-10}$	[54]
$C_4H_9^+ \longrightarrow C_3H_5^+ + CH_4$	»	$1,2 \cdot 10^{-10}$	[54]
Перегруппировка Мак-Лафферти:	Ионизация в поле		[56]
в бутирофеноне ($M^+ — C_2H_4$)	То же	$1,4 \cdot 10^{-11}$	[56]
в валерофеноне ($M^+ — C_3H_6$)	»	$1,3 \cdot 10^{-11}$	[56]
$(CH_3)_4C^{+\cdot} \longrightarrow (CH_3)_3C^+ + \dot{C}H_3$	Ионизация в поле	$3,0 \cdot 10^{-12}$	[57]
$(CH_3)_3CH_2CH_3^{+} \longrightarrow (CH_3)_3C^+ + C_2H_5$	То же	$1,0 \cdot 10^{-11}$	[58, 62]
Раскрытие цикла в алкилзамещенных циклоалканах (число атомов C в цикле 3—5)	»	$1,0 \cdot 10^{-9}$	[60]
$CH_3COCC_4H_9^{+\cdot} \longrightarrow CH_3COOH + C_4H_8^{+\cdot}$	»	$3,0 \cdot 10^{-12}$	[61]
$CH_3COOC_4H_9^{+\cdot} \longrightarrow CH_3CCCH_2^+ + C_4H_7$	»	$1,6 \cdot 10^{-11}$	[61]
$CH_3COCC_4H_9^{+\cdot} \longrightarrow CH_3CC^+ + CC_4H_9$	»	$1,0 \cdot 10^{-12}$	[61]

Из таблицы видно, что времена распада ионов могут быть достаточно малыми, 10^{-10}—10^{-12} с. Фрагментация таких ионов успевает происходить до их соударения с молекулой даже при атмосферном давлении (время между соударениями $\sim 10^{-9}$ с), т. е. в ионно-молекулярные реакции могут вступать осколочные ионы.

Процессы фрагментации ионов можно разделить на три типа:

1) простой разрыв связи;

2) перегруппировка с изменением положения атома водорода (например, $[RCOOR']^{+\cdot} \rightarrow [RCOOH_2]^+ + [R'{-}2H]^{\cdot}$);

3) скелетная перегруппировка (образование новых связей между неводородными атомами), например, перегруппировка Мак-Лафферти:

$$\underset{\text{(R, H) HC—}H_2C—CH_2—C(=\overset{+\cdot}{O})OCH_3}{} \longrightarrow H_2C{=}C(\overset{+\cdot}{O}H)OCH_3 + RCH{=}CH_2$$

В последнем случае перегруппировка осуществляется в результате разрыва β-связи по отношению к карбонильной группе и миграции γ-атома водорода. Для перегруппировки нужно, чтобы атомы, образующие новую связь, находились достаточно близко друг от друга. Благоприятная конформация молекулы может возникать иногда благодаря образованию водородной связи, например

$$H_2C\langle H\cdots O\rangle CH\;(CH_2{-}CH_2) \longrightarrow H_2C{=}C(H)\overset{+\cdot}{O}H + CH_2{=}CH_2$$

Протеканию перегруппировочных реакций в молекулах с алкильными цепями благоприятствуют циклопропановые группировки

$$\text{C—C---C—C (циклопропановая группировка)}$$

Скорости мономолекулярного распада ионов по различным каналам зависят от величины их внутренней энергии [25, 56, 59, 63—65] (рис. 3.1). Реакции с простым разрывом связи требуют большей энергии активации, чем перегруппировки, но характеризуются более высокими факторами частоты. Низкие факторы частоты перегруппировочных реакций обусловлены тем, что для их протекания необходима большая ориентация в переходном состоянии, чем для простой диссоциации. Поэтому средние константы скорости перегруппировки могут быть больше средних констант скоростей разрыва связи при низких

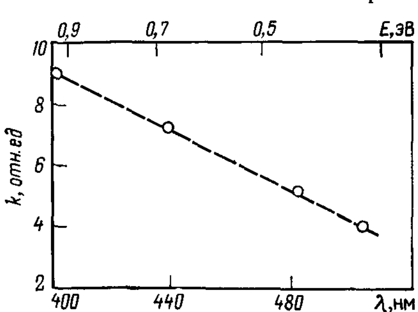


Рис. 3.1.

Зависимость константы скорости распада k ионов $C_7H_8^+$ от внутренней энергии E.

энергиях ионизирующих электронов (12 эВ или при ионизации в поле) и, наоборот, быть значительно меньше при высоких энергиях ионизирующих электронов (70 эВ). Так, при уменьшении энергии ионизирующих электронов образование ионов $(M{-}NO)^+$ в нитробензоле увеличивается в сравнении с образованием ионов $(M{-}NO_2)^+$ [24].

3.3. ИОННО-МОЛЕКУЛЯРНЫЕ РЕАКЦИИ

Ионно-молекулярные реакции привлекают внимание исследователей благодаря их большому значению в радиационно-химических процессах.

Рассмотрим некоторые данные, полученные преимущественно в последние годы и позволяющие осветить вопрос о роли строения и свойств реагирующих ионов.

Первичные ионы, а также осколочные ионы, образовавшиеся в результате диссоциативной ионизации, могут вступать в ионно-молекулярные реакции различных типов, классификация которых приведена в табл. 3.8.

Влияние электронной структуры катион-радикалов на протекание ионно-молекулярных реакций с переносом атома водорода было исследовано в [7, 39]. Катион-радикалы алифатических соединений с гетероатомами в основном электронном состоянии (неспаренный электрон на гетероатоме) служат акцепторами атома водорода. Ионно-молекулярные реакции в метаноле, этаноле, ацетальдегиде и бинарных смесях являются экзотермическими и протекают с сечениями 10^{-15}—10^{-14} см^2. Катион-радикалы карбонилсодержащих ароматических соединений со свободной валентностью на гетероатоме также проявляют высокую реакционную способность в реакциях переноса атома водорода:

$$C_6H_5CHO^{+\cdot} + C_6H_5CHO \longrightarrow C_6H_5CHOH^+ + C_6H_5\dot{C}O$$

$$(C_6H_5)(CH_3)C{=}O^{+\cdot} + C_2H_5OD \longrightarrow (C_6H_5)(CH_3)C{=}OD^+ + C_2H_5\dot{O}$$

Однако катион-радикал 2-нафтальдегида в основном электронном состоянии, образованном в результате удаления электрона с π-орбитали, не присоединяет атом водорода, т. е. ионно-молекулярная реакция

$$C_{10}H_7CHO^{+\cdot} + C_{10}H_7CHO \longrightarrow C_{10}H_7CHOH^+ + C_{10}H_7\dot{C}O$$

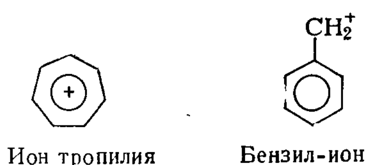
в 2-нафтальдегиде не обнаружена [7]. Катион-радикалы парабензохинона в основном электронном состоянии со свободной валент-

ностью на атоме О проявляют высокую активность в реакциях дегидрирования метанола:

$$\text{п-бензохинон}^{+\bullet} + CD_3OH \rightarrow \begin{cases} [\text{HO}^{+}=C_6H_4=O] + CD_3\dot{O} \\ [\overset{+\bullet}{O}H-C_6H_4-DO] + CD_2O \end{cases}$$

В то же время катион-радикалы тетраметил-*п*-бензохинона в основном π-электронном состоянии не вступают в такую реакцию. В реакции дегидрирования спиртов неактивны также катион-радикалы оксипроизводных 1,4-нафтахинона и *п*-диметилбензальдегида, которые образуются при ионизации в основном π-состоянии. Таким образом, активность катион-радикалов спиртов, альдегидов, кетонов в реакциях переноса атомов водорода определяется наличием свободной валентности на гетероатоме.

Катион-радикалы ароматических соединений (бензола, анилина и т. д.) не вступают в бимолекулярные реакции с переносом частицы. Ион $C_7H_7^+$, который получается при фотодиссоциации иона толуола, может иметь разную структуру [66]:



Ион тропилия   Бензил-ион

В ионно-молекулярные перегруппировки могут вступать **лишь** ионы $C_7H_7^+$ со структурой бензил-иона

$$C_7H_7^+ + C_7H_8 \longrightarrow C_8H_9^+ + C_6H_6$$

Осколочные ионы молекул алифатических спиртов и аминов ведут себя как доноры протона, а молекулы спиртов и аминов благодаря наличию неподеленной пары электронов на гетероатоме — как акцепторы [7]

$$CH_2OD^+ + CH_3OD \longrightarrow CH_2O + CH_3OD_2^+$$
$$CH_2NH_2^+ + C_2H_5NH_2 \longrightarrow C_2H_5NH_3^+ + CH_2NH$$

Таблица 3.8. Классификация ионно-молекулярных реакций

Тип реакции	Пример
Реакция с переходом тяжелой частицы	
атома H: $RH + M^+ \rightarrow R + MH^+$	$H_2 + N_2^+ \rightarrow H + N_2H^+$
протона H^+: $RH^+ + M \rightarrow R + MH^+$	$H_2^+ + H_2O \rightarrow H + H_3O^+$
H^-: $R^+ + R'H \rightarrow RH + R'^+$	$C_2H_5^+ + н\text{-}C_5H_{12} \rightarrow C_2H_6 + н\text{-}C_5H_{11}^+$
H_2^-: $M^+ + RH_2 \rightarrow MH_2 + R^+$	$C_2D_4^+ + C_3H_8 \rightarrow CD_2HCD_2H + C_3H_6^+$
H_2: $RH_2^+ + M \rightarrow R^+ + MH_2$	цикло-$C_6H_{12}^+$ + цикло-$C_3D_6 \rightarrow$ цикло-$C_6H_{10}^+ + C_3D_6H_2$
тяжелого атома: $M^+ + RX \rightarrow MX^+ + R$	$I^+ + CH_3I \rightarrow \overset{+}{I_2^{\bullet}} + \dot{C}H_3$
тяжелого иона: $HX^+ + RX \rightarrow RX_2^+ + H$	$HI^+ + CH_3I \rightarrow CH_3I_2^+ + H$
перегруппировка: $AB^+ + CD \rightarrow AC^+ + BD$	$CH_3^+ + CH_4 \rightarrow C_2H_5^+ + H_2$
ассоциация: $M^+ + M \rightarrow M_2^+$	$C_3H_7I^+ + C_3H_7I \rightarrow (C_6H_{14}I_2)^+$
Перезарядка	
недиссоциативная: $A^+ + B \rightarrow A + B^+$	$Xe^+ + C_2H_6 \rightarrow Xe + C_2H_6^+$
диссоциативная: $A^+ + BC \rightarrow B^+ + C + A$	$Ar^+ + CH_4 \rightarrow CH_3^+ + H + Ar$

Ионно-молекулярные реакции с участием осколочных ионов вносят значительный вклад в образование конечных продуктов радиолиза в этих системах, до ~35%.

Сравнительное исследование активности ионов $CH_2{=}OH^+$ и $CH_2{=}CH{-}CH_3^{+\bullet}$ в качестве доноров протона в реакции с *н*-пропилформиатом [67]

$$CH_2OH^+ + HCOOC_3H_7 \longrightarrow HCOOC_3H_7H^+ + CH_2O \quad k = 1{,}58 \cdot 10^{-9}\ см^3/с$$

$$CH_2CHCH_3^{+\bullet} + HCOOC_3H_7 \longrightarrow HCOOC_3H_7H^+ + \dot{C}_3H_5 \quad k = 2{,}84 \cdot 10^{-10}\ см^3/с$$

привело к выводу, что ионы CH_2OH^+ являются более эффективными донорами протона. Это находится в соответствии с меньшим сродством к протону формальдегида CH_2O (7,39 эВ [39]) по сравнению с аллильным радикалом $\cdot C_3H_5$ (7,7 эВ [23]).

Существует ли зависимость сечений ионно-молекулярных реакций от кинетической и внутренней энергии ионов? Рассмотрим этот вопрос для процессов с переходом тяжелой частицы и процессов ассоциации. Ионно-молекулярные реакции с переходом атома или иона относятся к бимолекулярным обменным реакциям и могут происходить либо через образование долгоживущего промежуточного комплекса (ДПК), либо по механизму прямой реакции. Протекание ионно-молекулярных реакций по тому или другому типу определяется энергией относительного движения частиц. Повышение энергии способствует протеканию реакций по прямому механизму. Поэтому при изменении энергии ионов возможно изменение типа реакции. Например, при относительно малой кинетической энергии ионов реакция

$$H_2^+ + H_2 \longrightarrow H_3^+ + H$$

происходит по механизму образования долгоживущего комплекса, а при больших энергиях — по механизму прямой реакции [68]. Передача протона от ионов CH_3^+, CH_4^+, $C_2H_6^{+\cdot}$, $C_2H_3^+$, $C_2H_5^+$ к молекулам HBr, CO_2, N_2O, CO, SO_2, NH_3, N_2, HCl [69, 70] при малых кинетических энергиях ионов (<10 эВ) происходит по механизму ДПК, при высоких (>30 эВ) — в результате «срыва» протона молекулой, а в области промежуточных энергий — по обоим механизмам.

При относительно малых кинетических энергиях ионов условием протекания эндотермических реакций является колебательное или электронное возбуждение ионов [69, 71 72]. Так, для реакций

$$H_2^{+\cdot} + He \longrightarrow HeH^+ + H \qquad H_2^{+\cdot} + Ne \longrightarrow NeH^+ + H$$

необходимо, чтобы энергия колебательного возбуждения $H_2^{+\cdot}$ соответствовала колебательному уровню $v=3$ для реакции с He и $v=2$ для реакции с Ne. При высоких кинетических энергиях ионов эти реакции могут происходить и без колебательного возбуждения. Однако колебательное возбуждение ускоряет их и уменьшает кинетическую пороговую энергию иона для реакции по прямому механизму (рис. 3.2). Колебательное возбуждение ионов в экзотермических реакциях, происходящих по механизму ДПК, например

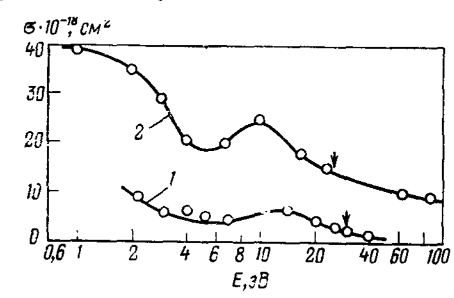


Рис. 3.2.
Зависимость от кинетической энергии ионов E сечений реакций переноса протона:
1 — $C_3H_3^+ + NO \longrightarrow NOH^+ + C_2H_2$ — 1,2 эВ; 2 — $C_2H_5^+ + HBr \longrightarrow H_2Br^+ + C_2H_4$ — 0,9 эВ.
(Стрелками отмечены пороговые значения энергии для протекания реакции по прямому механизму.)

$$H_2^{+\cdot} + H_2 \longrightarrow H_3^+ + H \qquad C_3H_6^{+\cdot} + C_3H_6 \longrightarrow C_4H_8^{+\cdot} + C_2H_4$$

$$C_3H_6^{+\cdot} + C_3H_6 \longrightarrow C_5H_9^+ + \dot{C}H_3$$

приводит к уменьшению их сечений [68]. Сечения экзотермических ионно-молекулярных реакций, происходящих по прямому механизму [7], либо не изменяются при колебательном возбуждении ионов, например в реакциях

$$CH_3CHO^{+\cdot} + CH_3CHO \longrightarrow CH_3CHOH^+ + CH_3\dot{C}O$$

$$(CH_3)_2CO^{+\cdot} + CH_3OD \longrightarrow (CH_3)_2COH^+ + \dot{C}H_2OD$$

$$CH_3OD^{+\cdot} + CH_3OD \longrightarrow CH_3OD_2^+ + CH_3\dot{O}$$

либо возрастают [68], как в реакции

$$H_2^{+\cdot} + H_2 \longrightarrow H_3^+ + H$$

Таким образом, влияние внутренней энергии первичного иона на сечение экзотермической ионно-молекулярной реакции зависит от ее механизма. Если реакция протекает через образование ДПК, то в соответствии со статистической теорией «фазового пространства» [50] можно выделить в процессе два этапа: образование комплекса и распад комплекса по всем возможным энергетическим каналам, включая обратную реакцию с образованием исходных частиц. Если в реакции имеются всего два канала распада комплекса — в направлении реакции и в обратном, то сечение реакции σ равно

$$\sigma = \sigma_к (E_{кин}) \frac{k_1 (E)}{k_1 (E) + k_{-1} (E)}$$

где $\sigma_к(E_{кин})$ — сечение образования комплекса при относительной кинетической энергии партнеров $E_{кин}$; $k_1(E)$ и $k_{-1}(E)$ — константы скорости распада комплекса, полная энергия которого равна E.

Из выражения для сечения реакции σ видно, что увеличение внутренней энергии комплекса будет приводить к росту вероятности обратного распада комплекса и, следовательно, уменьшению σ, что и наблюдается экспериментально. При протекании реакции по прямому механизму увеличение внутренней энергии первичного иона, по-видимому, может способствовать процессу, если возбуждение иона приводит к ослаблению разрываемой связи.

Ионно-молекулярные реакции ассоциации были обнаружены в бензоле и галогенбензолах [52, 73, 74, 75], в смесях предельных и

непредельных углеводородов, в пропилформиате [67] и пропилацетате [77] (реакция конденсации протонированного иона эфира и нейтральной молекулы), в галогензамещенных метанах и этанах [78]. Сечение реакций

$$C_6H_6^{+\cdot} + C_6H_6 \longrightarrow C_{12}H_{12}^{+\cdot} \qquad C_6H_5X^{+\cdot} + C_6H_5X \longrightarrow C_{12}H_{10}X_2^{+\cdot}$$

где X=Cl, Br, I, уменьшается при колебательном возбуждении ионов $C_6H_6^+$ и $C_6H_5X^+$ [73, 79]. Рассмотрение кинетики реакции ассоциации дает возможность понять влияние колебательного возбуждения ионов на сечение реакции [79]. Если ионно-молекулярная реакция протекает по тримолекулярному механизму, т. е. стабилизация иона продукта реакции происходит при соударении с третьей частицей

$$A^+ + B \underset{k_2}{\overset{k_1}{\rightleftarrows}} (AB^+)^* \qquad (AB^+)^* + B \xrightarrow[k_3]{} AB^+ + B$$

то скорость ее равна

$$V_{AB^+} = \frac{k_1 k_3}{k_2}[A^+][B]^2$$

или

$$V_{AB^+} = k_1 z w \tau [A^+][B]^2$$

где z — среднее число столкновений $(AB^+)^*$ с молекулами в единицу времени; w — вероятность дезактивации $(AB^+)^*$ до состояния с энергией недостаточной для распада; τ — среднее время жизни $(AB^+)^*$.

Если стабилизация продукта ассоциации $(AB^+)^*$ происходит в результате внутримолекулярного перераспределения избыточной энергии, то скорость реакции равна

$$V_{AB^+} = \frac{k_3' k_1}{k_2 + k_3'}[A^+][B]$$

где k_3' — константа внутримолекулярной релаксации избыточной энергии.

Таким образом, скорость реакции ассоциации зависит от времени жизни возбужденного состояния $(AB^+)^*$ и вероятности его дезактивации. Обе величины зависят от внутренней энергии. Поэтому сечение ионно-молекулярной реакции ассоциации определяется внутренней энергией первичного иона.

3.4. РОЛЬ ИОНОВ ПРИ РАДИОЛИЗЕ

Как следует из данных, приведенных в предыдущих разделах, строение и свойства молекулярных ионов существенно влияют на основные процессы их превращений — на направление диссоциации и, следовательно, характер образующихся заряженных и незаряженных осколков и на ионно-молекулярные реакции.

Очень существенно связать эти закономерности с данными радиолиза, так как это позволит получить ценные сведения о роли

Таблица 3.9. Радиационно-химические выходы при радиолизе парафиновых и ароматических углеводородов [82, 83]

Соединение	$G(-M)$	$G(H_2)$	$G(R)$
Этан	6,6	5,0	—
н-Бутан	6,8	4,8	4,65
н-Гексан	8,2	4,1; 5,6	4,7
Бензол	4,9	0,3	0,2
Этилбензол	—	0,18	—
Фенилацетилен	—	—	0,08
Дифенил	—	0,009	0,05

различных элементарных частиц и процессов с их участием в радиолизе веществ. Выяснение этой корреляции важно также для решения практических задач — изыскания путей повышения радиационной стойкости. Сопоставим данные по элементарным ионным процессам с данными по радиолизу для некоторых веществ.

Углеводороды. Как было показано, устойчивость ионов ароматических углеводородов значительно выше, чем алканов, вследствие делокализации энергии их возбуждения в сопряженной π-системе. Интенсивность линий материнских ионов в масс-спектрах алканов низкая, в масс-спектрах ароматических углеводородов высокая (см. табл. 3,4). Ионы алканов могут вступать в ионно-молекулярные реакции различных типов: с переносом протона H^+, гидрид-иона H^-, в реакции диспропорционирования (константы 10^{-9}—10^{-10} см^3/с) [80, 81]. Катион-радикалы ароматических углеводородов — бензола, анилина не участвуют в ионно-молекулярных реакциях с переносом частицы с материнскими молекулами [7]. С этим коррелирует хорошо известная высокая радиационная стойкость ароматических углеводородов по сравнению с парафинами. В табл. 3.9 сопоставлены радиационно-химические выходы этих двух классов соединений.

Стойкость катион-радикалов ароматических углеводородов возрастает при увеличении числа колец (полиацены, полифенилы) благодаря π-сопряжению этих колец. Нарушение π-сопряжения, которое имеет место в фенильных производных метана, приводит к ослаблению связи в катион-радикале и к диссоциативной фотоионизации. Введение алкильных заместителей в ядро также снижает стабильность катион-радикалов ароматических углеводородов при фотоионизации [7, 43]. В табл. 3.10 приведены относительные выходы газообразных продуктов, образующихся при облучении жидких ароматических углеводородов быстрыми электронами с энергией 170 кэВ. Видно, что изменение радиационной устойчивости этих соединений происходит в соответствии с процессами, которые наблюдаются для их молекулярных ионов.

Сопоставление данных, полученных при фотоионизации и ионизации электронным ударом *н*-алканов и изоалканов, показывает,

*Таблица 3.10. Относительные радиационно-химические выходы $G_{отн}$ газообразных продуктов [82]**

Соединение	$G_{отн}$	Соединение	$G_{отн}$
Бензол	1,0	Толуол	1,2
Нафталин	0,23	Этилбензол	3,8
Дифенил	0,23	Изопропилбензол	4,5
Дифенилметан	0,36	Мезитилен	4,7
Трифенилметан	0,41	Гексаметилбензол	3,4
α-Метилнафталин	0,32		
β-Метилнафталин	0,41		

* Выход газообразных продуктов радиолиза бензола принят за единицу.

что введение алкильных заместителей в молекулы *н*-алканов приводит к ослаблению связи С—С в местах разветвления и преимущественному разрыву ее (табл. 3.2, 3.11). Из сравнения радиационно-химических выходов продуктов разрыва связей С—С при радиолизе *н*-алканов и изоалканов (табл. 3.12) видно, что фрагментация связей С—С в изоалканах протекает в большей степени, чем в *н*-алканах [84]. Подобное различие наблюдается и в выходах продуктов разрыва связей С—С в *н*-циклоалканах и алкилциклоалканах. Таким образом, уменьшение энергии связей С—С в катион-радикалах изоалканов и алкилциклоалканов у третичных и четвертичных атомов углерода (увеличение плотности положительного заряда в месте разветвления в соответствии с расчетами [18]) приводит к увеличению выхода продуктов разрыва этих связей как в процессах фотоионизации, так и при радиолизе.

Исследование процессов ионизации циклоалканов (C_3—C_8) в электрическом поле [60] выявило различную устойчивость цикла к раскрытию в ионах циклоалканов C_3—C_5 и C_6—C_8. Молекулярные ионы циклоалканов C_3—C_5 претерпевают реакцию раскрытия цикла за времена $\leqslant 10^{-9}$ с, в то время как ионы циклоалканов C_6—C_8 такой реакции не испытывают. Это различие в поведении ионов циклоалканов C_3—C_5 и C_6—C_8 обусловлено особенностями элек-

Таблица 3.11. Относительные интенсивности материнских ионов в масс-спектрах фотоионизации ($E_{h\nu}=11,25$ эВ)

Соединение	$\frac{I_м}{I_м+\sum I_{оск}}$	Соединение	$\frac{I_м}{I_м+\sum I_{оск}}$
н-Бутан	0,63	*н*-Гексан	0,43
Изобутан	0,21	2-Метилпентан	0,25
н-Пентан	0,43	3-Метилпентан	0,19
Изопентан	0,24	2,2-Диметилбутан	0,005
Неопентан	0,0006		

Таблица 3.12. Радиационно-химические выходы водорода и продуктов разрыва $G_р$ связей С—С при радиолизе алканов и циклоалканов [84]

Углеводород	G (H_2)	$G_р$ (С—С)	$f=\frac{G_р (С—С)}{G (H_2)}$
C_nH_{2n+2} ($n=3\div7$)	5,0	1,5	0,3
3-Метилпентан	3,4	2,3	0,67
2,3-Диметилбутан	2,9	3,9	1,35
2,2-Диметилбутан	2,0	5,1	2,55
Циклопентан	5,35	1,6	0,30
Циклогексан	5,60	0,86	0,16
Метилциклопентан	4,20	2,1	0,49
Этилциклопентан	4,35	1,95	0,45
Метилциклогексан	4,60	1,32	0,29
Этилциклогексан	4,75	1,02	0,21
1,1-Диметилциклогексан	3,3	2,46	0,75
Циклопропан	0,91	3,36	3,7
Циклобутан	1,70	4,10	2,4

тронной структуры малых циклов. У молекул циклоалканов C_3—C_4 угол между связями С—С отличается от тетраэдрического, что приводит к возникновению углового и торсионного напряжений. В молекуле циклопентана угловое напряжение исчезает, но торсионное сохраняется. Наличие напряжения в малых циклах приводит к ослаблению связи С—С (например, энергия связи С—С в циклопропане 2,34, а в *н*-пропане 3,49 эВ) и преимущественному разрыву связей С—С по сравнению с С—Н в малых циклах. В табл. 3.12 представлены радиационно-химические выходы продуктов разрыва связей С—С и С—Н при γ-радиолизе циклоалканов C_3—C_8. Напряжение в малых циклах при γ-радиолизе также приводит к преимущественному разрыву связей С—С.

Разветвление углеводорода оказывает влияние и на время жизни материнского иона по отношению к распаду. Время жизни ионов *н*-$C_3H_8^+$ и *н*-$C_4H_{10}^+$ по отношению к распаду составляет 10^{-8}—10^{-5} с [55, 85], в то время как среднее время жизни иона нео-$C_5H_{12}^+$ равно $3\cdot10^{-12}$ с [57]. В табл. 3.13 приведены выходы материнских и фрагментных ионов при радиолизе пропана, бутана и неопентана в газовой и жидкой фазе, измеренные методом акцепторов [86]. Данные таблицы приводят к выводу, что при достаточно коротких временах распада ионов ($\sim10^{-12}$—10^{-13} с) их фрагментация может происходить при жидкофазном радиолизе. По-видимому, время жизни ионов связано с энергией диссоциирующей связи [87]. Чем меньше энергия связи в ионе, тем с большей вероятностью успевает происходить его фрагментация до дезактивации. Энергия диссоциирующей связи $(CH_3)_2CH\overset{\downarrow}{—}R^+$ при

Таблица 3.13. Радиационно-химические выходы ионов [86]

Углеводород	Ион	G: масс-спектр	G: радиолиз в газовой фазе	G: радиолиз в жидкой фазе
Пропан	$C_2H_3^+$	0,42	0,27	0,13
	$C_2H_4^+$	0,75	0,62	0,15
	$C_2H_5^+$	1,2	1,30	0,27; 0,3
	$C_3H_5^+$	0,19	0,25	0,13
	$C_3H_7^+$	0,42	0,37	0,70
	$C_3H_8^+$	0,46	0,94	2,5
		$G_{\Sigma} = 3,44$	$G_{\Sigma} = 3,8$	$G_{\Sigma} > 3,5$
н-Бутан	$C_2H_3^+$	0,52		
	$C_2H_5^+$	0,70		0,25
	$C_3H_5^+$	0,44		
	$C_3H_3^+$	0,22		
	$C_3H_7^+$	1,57	1,2	0,15
	$C_2H_4^+$	0,51		
	$C_3H_6^+$	0,19		
	$C_4H_9^+$	0,04		0,60
	$C_4H_{10}^+$	0,17		3,36
		$G_{\Sigma} = 4,36$		$G_{\Sigma} = 4,36$
Неопентан	$C_2H_5^+$	0,60		
	$C_3H_5^+$	0,95		
	$C_4H_8^+$	0,17		0,9
	$C_4H_9^+$	2,5	3,0	2,4; 2,6
	$C_5H_{12}^+$	0,00		
		$G_{\Sigma} = 4,0$		$G_{\Sigma} = 3,3 \div 3,5$

переходе от иона изобутана к 2,3-диметилбутану и изопентану изменяется следующим образом: 0,61; 0,74; 0,81 эВ. Соответственно изменяется отношение $G(изо\text{-}C_3H_{ж7}^+)/G(изо\text{-}C_3H_{г7}^+)$ 0,5; 0,28—0,41; 0,14—0,28.

Алифатические спирты. Катион-радикалы спиртов в основном электронном состоянии (удаление электрона неподеленной пары атома O) и в электронно-возбужденных состояниях нестабильны. В первичных спиртах C_1—C_4 диссоциация происходит в основном по связям C—C и C—H; пики ионов $CH_2{=}OH^+$ и $\cdot CH{=}OH^+$ в масс-спектрах максимальны. Катион-радикалы спирта принимают участие в реакциях переноса атома водорода и протона.

Исследование γ-радиолиза метанола (CH_3OH и CD_3OH) [88—90] показало, что вклад ионных процессов в образование продуктов

радиолиза CO, CH_4, CH_2O (значения G равны 1,20; 0,43; 1,3) соответствует образованию в масс-спектрометре осколочных ионов:

	G (ион)
$CH_3OH^{+\cdot} \longrightarrow CH_2OH^+ + H$	1,2
$CH_3OH^{+\cdot} \longrightarrow HCO^+ + H_2 + H$	0,8
$CH_3OH^{+\cdot} \longrightarrow CH_3^+ + \dot{O}H$	0,34
$CH_3OH^{+\cdot} \longrightarrow CO^{+\cdot} + 2H_2$	0,24

с учетом последующих ионно-молекулярных реакций:

$$CH_2OH^+ + CH_3OH \longrightarrow CH_2O + CH_3OH_2^+$$
$$HCO^+ + CH_3OH \longrightarrow CO + CH_3OH_2^+$$
$$CH_3^+ + CH_3OH \longrightarrow CH_4 + CH_2OH^+$$
$$CO^+ + CH_3OH \longrightarrow CO + CH_3OH^+$$

Сопоставление выходов продуктов при γ-радиолизе пропанола и изопропанола [91] показывает, что при радиолизе происходит разрыв связи C_α—C_β, т. е. положение группы OH определяет место разрыва связи:

$$CH_3{-}CH_2{-}CH_2OH^{+\cdot} \longrightarrow CH_3\dot{C}H_2 + CH_2OH^+$$
$$CH_3{-}\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{CH}}{-}CH_3^{+\cdot} \longrightarrow \dot{C}H_3 + CH_3CHOH^+$$

Вероятность разрыва связи C_α—C_β в изопропаноле выше, чем в *н*-пропаноле. Низкий выход метана в *н*-пропаноле ($G=0,08$) соответствует малой вероятности разрыва связи C_β—C_γ (~4% от общего числа разрывов). Расчет выходов продуктов жидкофазного радиолиза пропанола и изопропанола на основе предположения, что распад катион-радикалов $CH_3CH_2CH_2OH^{+\cdot}$ и $CH_3CHOHCH_3^{+\cdot}$ по каналам, предсказываемым масс-спектрами, происходит за более короткое время, чем время соударения с молекулой, был сделан в работах [92, 93]. В табл. 3.14 приведены рассчитанные и экспериментальные значения радиационных выходов продуктов γ-радиолиза пропанола и изопропанола. Удовлетворительное соответствие опытных и расчетных данных говорит о том, что при жидкофазном радиолизе *н*-пропанола и изопропанола протекают те же первичные процессы, что и при электронном ударе в газовой фазе.

Полинитроалканы. При распаде молекул полинитроалканов при электронном ударе происходит отрыв групп NO_2 и NO [24]. Один из кислородных атомов отрываемой нитрогруппы образует связь с α-атомом углерода. В масс-спектрах соединений $C(NO_2)_x\cdot$

*Таблица 3.14. Радиолиз пропанола и изопропанола [92, 93]**

Соединение	G						
	H_2	CH_4	C_2H_4	C_2H_6	C_3H_6	HCHO	C_2H_5CHO
Пропанол	4,4 (2,67)*	0,06 (0,06)	0,35 (0,42)	1,40 (1,44)	0,13 (0,19)	1,3 (1,4)	0,95 (0,95)
	G						
	H_2	CH_4	CH_3CHO	ацетон + + пинакони	C_3H_8	C_2H_6	
Изопропанол	2,5 (2,5)	1,44 (1,65)	1,64 (1,73)	2,40 (2,49)	0,5 (0,31)	0,24 (0,03)	

* В скобках — расчетные значения.

$\cdot(CH_3)_{4-x}$, где $x=1\div4$, с возрастанием x уменьшается интенсивность пиков алкильных ионов и возрастает интенсивность пиков NO^+ и NO_2^+ ионов. В масс-спектрах присутствует сигнал от перегруппировочного иона CH_3CO^+ (5% от полного ионного тока)

$[H_3C—C(NO_2)_2—CH_3]^{+\cdot}$ → $[CH_3—CH{=}CH_2]^{+\cdot}$ → $CH_2{=}C{=}CH^+$

$[H_3C—C(NO_2)—CH_3]^+$ → $[H_3C—C(=O)—CH_3]^{+\cdot}$ → $[CH_3—CO]^+$

$[H_3C—C(NO_2)—CH_3]^+$ → $[H_3C—C(NO)—CH_2]^+$ → $[CH_3—CN]^{+\cdot}$

В масс-спектрах $C(NO_2)_4$ и $HC(NO_2)_3$ иону CO_2^+ соответствует весьма интенсивный пик. Сопоставление масс-спектров фотоионизации и электронного удара галогенопроизводных нитроалканов $C(NO_2)_3—X$ (X=F, Cl, Br) показало, что перегруппировочные ионы CO_2^+ и CO^+ образуются только при распаде ионов в электронно-возбужденных состояниях [94, 95]. Первичные молекулярные ионы нестабильны и отсутствуют как в масс-спектрах фотоионизации, так и в масс-спектрах электронного удара этих соединений. Интенсивности линий осколочных ионов CO_2^+ и CO^+, NO_2^+ и NO^+ являются функцией энергии связи C—X (рис. 3.3). Таким образом, электроотрицательность атома галогена влияет на диссоциацию связи C—N.

Аналогичные закономерности в ряду галогензамещенных наблюдаются также при γ-радиолизе этих соединений в жидкой фазе.

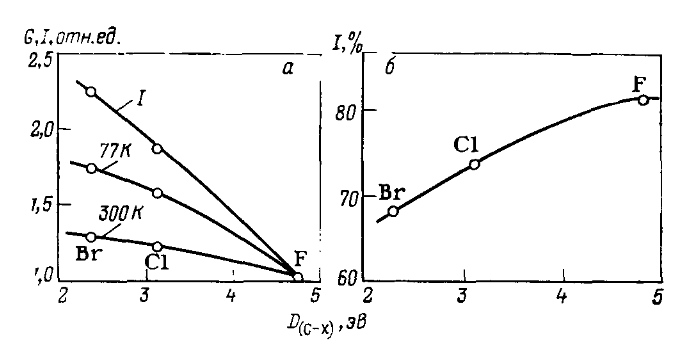


Рис. 3.3.

Зависимости относительного тока I ионов CO^+ и CO_2^+ (*а*) и NO^+ и NO_2^+ (*б*) в масс-спектре и относительных радиационно-химических выходов CO и CO_2 при радиолизе соединений $XC(NO_2)_3$ от энергии связи C—X.

На рис. 3.3*а* приведены зависимости выхода молекул $CO+CO_2$ от энергии связи C—X при γ-радиолизе при 77 и 300 К. Видно, что независимо от фазового состояния и температуры выход этих веществ растет в ряду F, Cl, Br. На рис. 3.3*а* видна корреляция этой зависимости с зависимостью пика ионов CO_2^+ и CO^+ в масс-спектрах. Наличие этой корреляции показывает, что перегруппировка в первичном молекулярном возбужденном ионе происходит быстрее диссипации энергии в конденсированной фазе. Это подтверждается также близостью значений G(CO) и $G(CO_2)$ при радиолизе в жидкой (300 К) и твердой (77 К) фазах, в которых условия для диссипации энергии различны.

Мы привели некоторые примеры, иллюстрирующие наличие корреляции между распадом изолированных молекулярных ионов и распадом тех же ионов в жидкой фазе. Наличие такой корреляции обусловлено тем, что время превращения возбужденных ионов в этих системах в жидкой фазе (включая и внутриионные перегруппировки) меньше, чем время ионно-молекулярной реакции или диссипации энергии при взаимодействии с окружающими молекулами. Как было показано, соотношение этих времен зависит от уровня возбуждения молекулярного иона и его строения, а также свойств молекул, которые определяют скорость конкурирующей ионно-молекулярной реакции. Учитывая большую скорость последних, по-видимому, нельзя считать, что отмеченная корреляция достаточно широко распространена при радиолизе жидких сред.

Резюмируя изложенное, следует заключить, что структура и состояние возбуждения молекулярных ионов (от которых зависят два основных вида их превращений: распад и ионно-молекулярные реакции) в большой степени определяют направление и кинетику радиационно-химических превращений в облучаемой среде и, следовательно, устойчивость соединений к действию излучений.

3.5. ЛИТЕРАТУРА

1. **Ehrhardt H., Linder F.** — Z. Naturforsch, 1967, Bd. 22a, S. 444.
2. **Ehrhardt H., Linder F.** — Z. Naturforsch, 1965, Bd. 20a, S. 989.
3. **Макаров В. Н., Полак Л. С.** — Химия высоких энергий, 1970, т. 4, с. 3.
4. **Акопян М. Е.** — Успехи фотоники, 1977, т. 6, с. 3.
5. **Миляев В. Б., Вилесов Ф. И.** — Успехи фотоники, 1974, т. 4, с. 3.
6. **Акопян М. Е., Филесов Ф. И., Потапов В. К.** — Химия высоких энергий, 1972, т. 6, с. 291.
7. **Потапов В. К.** — Докт. дисс., НИФХИ им. Л. Я. Карпова М., 1972.
8. **Вилесов Ф. И., Клейменов В. И., Чижов Ю. В.** — Успехи фотоники, 1971, т. 2, с. 3.
9. **Клейменов В. И., Чижов Ю. В., Вилесов Ф. И.** — Опт. и спектр., 1972, т. 32, с. 702.
10. **Parr A. C., Iason A. I.** — Int. J. Mass. Spectrom. Ion. Phys., 1978, v. 26, p. 23.
11. **Вовна В. И., Вилесов Ф. И.** — Успехи фотоники, 1975, т. 5, с. 3.
12. **Миляев В. Б., Вилесов Ф. И.** — Химия высоких энергий, 1972, т. 6, с. 354.
13. **Король Э. Н., Лобанов В. В., Назаренко В. А. и др.** — Физические основы полевой масс-спектрометрии. Киев, Наукова думка, 1978. 194 с.
14. **Алексанкин М. М., Лобанов В. В., Кругляк Ю. А.** — Физика молекул, 1977, т. 4, с. 26.
15. **Hirota K., Niwa Y.** — J. Phys. Chem., 1969, v. 73, p. 464.
16. **Hirota K., Fujita L., Yamamota M.** — J. Phys. Chem., 1970, v. 74, p. 410.
17. **Yamamoto M., Fujita J., Iton M. e. a.** — Bull. Chem. Soc., Japan, 1972, v. 45, p. 3520.
18. **Hirota K., Hiwa L.** — J. Phys. Chem., 1968, v. 72, p. 5.
19. **Hirota K., Takesaki T.** — Bull. Chem. Soc. Japan, 1968, v. 41, p. 76.
20. **Ovchinnikow A. A., Plotnikow V. C.** — Chem. Phys., 1977, v. 21, p. 349.
21. **Плотников В. Г., Овчинников А. А.** — Успехи химии, 1978, т. 47, с. 445.
22. **Вилесов Ф. И.** — Успехи фотоники, 1971, т. 1, с. 5.
23. Энергии разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и сродство к электрону/Под ред. Кондратьева В. Н., М., Наука, 1974. 351 с.
24. **Полякова А. А., Хмельницкий Р. А.** Масс-спектрометрия в органической химии. М., Химия, 1972. 367 с.
25. **Перов А. А., Куприяиов С. Е., Маиведян Р. В.** — Успехи химии, 1975, т. 44, с. 1169.
26. **Weiss M. J., Hutchison D. A.** — J. Chem. Phys., 1968, v. 48, p. 4386.
27. **Вилесов Я. Я., Акопян М. Е.** — Химия высоких энергий, 1975, т. 9, с. 407.
28. **Вилесов Ф. И., Акопян М. Е., Логинов Ю. В.** — Химия высоких энергий, 1975, т. 4, с. 322, с. 327.
29. **Акопян М. Е., Сергеев Ю. Л., Вилесов Ф. И.** — Химия высоких энергий, 1970, т. 4, с. 305, с. 351.
30. **Потапов В. К., Сорокин В. В.** — Химия высоких энергий, 1970, т. 4, с. 355.
31. **Искаков Л. И., Потапов В. К.** — Химия высоких энергий, 1970, т. 4, с. 381.
32. **Eland H. D., Frey R.** — Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys., 1976, v. 22, p. 155.
33. **Акопян М. Е., Сергеев Ю. Л., Вилесов Ф. И.** — Химия высоких энергий, 1970, т. 4, с. 213.
34. **Natalis P., Franklin I. I.** — J. Phys. Chem., 1965, v. 69, p. 2935.
35. **Asbrink L., Ergvist O.** — Chem. Phys. Letters, 1970, v. 5, p. 192.
36. **Freier B. S., Beauchamp J. L.** — Chem. Phys. Letters, 1975, v. 35, p. 35.
37. **Сергеев Ю. Л., Головин А. В., Акопян М. Е. и др.** — Химия высоких энергий, 1977, т. 11, с. 111.
38. **Потапов В. К., Искаков Л. И.** — Химия высоких энергий, 1971, т. 5, с. 264.
39. **Потапов В. К., Сорокин В. В.** — Химия высоких энергий, 1970, т. 4, с. 556.
40. **Dunbar R. C.** — J. Am. Chem. Soc., 1976, v. 98, p. 337.
41. **Dunbar R. C., Armentrout P.** — Int. J. Mass Spectrom. Ion. Phys., 1977, v. 24, p. 465.
42. **Westal L., Futrell H.** — Chem. Phys. Lett., 1974, v. 28, p. 559.
43. **Dunbar R. C., Klein R.** — J. Am. Chem. Soc., 1976, v. 98, p. 7994.
44. **Mc Gievery D. C., Morrison J. D., Smith D. L.** — J. Chem. Phys., 1978, v. 68, p. 394.
45. **Головин А. В., Сергеев Ю. Л., Акопян М. Е.** — Химия высоких энергий, 1977, т. 11, с. 287.
46. **Simm I. G., Danby C. I., Eland J. H.** — Int. J. Mass Spectrom., Ion. Phys., 1974, v. 14, p. 285.
47. **Gooden R., Brauman J. I.** — J. Am. Chem. Soc., 1977, v. 99, p. 1977.
48. **Rim M. S., Mc Lafferty F. W.** — J. Phys. Chem., 1978, v. 82, p. 501.
49. **Chesnavith W. J., Bowers M. T.** — J. Am. Chem. Soc., 1977, v. 99, p. 1705.
50. **Робинсон П., Холбрук К.** Мономолекулярные реакции, М., Мир, 1975. 380 с.
51. **Derrick P. I., Loudon A. G.** — J. Am. Chem. Soc., 1976, v. 98, c. 2362
52. **Вирин Л. И., Сафин Ю. А., Джагацпаняи Р. В.** — Химия высоких энергий, 1971, т. 5, с. 379.
53. **Сумин Л. В., Гурьев М. В.** — Докл. АН СССР, 1964, т. 159, с. 1134.
54. **Карачевцев Г. В., Тальрозе В. Л.** — Кинетика и катализ, 1967, т. 8, с. 447.
55. **Ottinger G.** — Z. Naturforsch, 1967, v. 22a, p. 20.
56. **Levsen K., Beckey H. D.** — Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys., 1972, v. 9, p. 63.
57. **Viney B. W.** — Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys., 1972, v. 8, p. 417.
58. **Derrick P. J., Falick A. M., Burlingamne A. L.** — J. C. S. Faraday I, 1975, v. 71, p. 1503.
59. **Levsen K., Beckay H. D.** — Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys., 1974, v. 15, p. 333.
60. **Borchers F., Levsen K., Schwars H.** — J. Am. Chem. Soc., 1977, v. 99, p. 171.
61. **Borchers F., Levsen K., Westemiotis C. e. a.** — Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys., 1978, v. 28, p. 203.
62. **Derrick P. J., Robertson A. J.** — Proc. Roy. Soc., London, 1971, v. A 324, p. 491.
63. **Dimerski P. P., E. Fu** — J. Am. Chem. Soc., 1976, v. 96, p. 4109.
64. **Riggin M., Dunbar R. C.** — Chem. Phys. Letters., 1975, v. 31, p. 539.
65. **Vestal M. L., Manclaire G. H.** — J. Chem. Phys., 1977, v. 67, p. 3758.
66. **McCrery D. A., Freiser B. S.** — J. Am. Chem. Soc., 1978, v. 100, p. 2902.
67. **Kumakura M., Arakawa K.** — Int. I. Mass Spectrom. Ion Phys., 1978, v. 27, p. 149.
68. **Chupka W. A., Russel M. E.** — J. Chem. Phys., 1968, v. 48, p. 1527.
69. **Кирьяков Н. В., Маркин М. И., Тальрозе В. Л. и др.** — Химия высоких энергий, 1975, т. 9, с. 118, с. 175.
70. **Балакай А. А., Кирьяков Н. В., Маркин М. И. и др.** — Химия высоких энергий, 1978, т. 12, с. 483.
71. **Bowers M. T., Chau M.** — J. Chem. Phys., 1975, v. 63, p. 3656.
72. **Bowers M. T., Remper P. P.** — J. Chem. Phys., 1974, v. 61, p. 4394.
73. **Акопян М. Е., Клейменов В. И., Сергеев Ю. Л. и др.** — Химия высоких энергий, 1975, т. 9, с. 185.
74. **Smith R. D., De Corpo J. J.** — Int. J. Mass. Spectrom. Ion Phys., 1978, v. 26, p. 279.
75. **Sveck L. W., Gordon R.** — Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys., 1976, v. 19, p. 269.
76. **Aquilonti V., Giardini-Guidoni A.** — Int. J. Radiat. Phys. Chem., 1970, v. 2, p. 217.
77. **Kumakura M., Arakawa K., Sugiura T.** — Int. J. Mass. Spectrom. Ion Phys., 1978, v. 27, p. 149.
78. **Hsien T., Eyler I. R., Hahrahan R. I.** — Int. J. Mass. Spectrom. Ion. Phys., 1978, v. 28, p. 113.
79. **Акопян М. Е., Сергеев Ю. Л., Вилесов Ф. И.** — Успехи фотоники, 1971, т. 2, с. 75.
80. **Harrison A. G., Lin P. H., Tsang C. W.** — Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys., 1976, v. 19, p. 23.
81. **Lias S. C., Eyler J. R., Auslоos P.** — Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys., 1976, v. 19, p. 219.
82. **Пшежецкий С. Я.**, Механизм и кинетика радиационно-химических реакций. М., Химия, 2-е изд., 1968. 368 с.

83. **Хенли Э., Джонсон Э.**, Радиационная химия. Пер. с англ., М., Атомиздат, 1974. 415 с.
84. **Foldiak G.** — Int. J. Radiat. Phys. Chem., 1978, v. 11, p. 267.
85. **Smith R. D., Futrell J. H.** — Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys., 1975, v. 17, p. 233.
86. **Shida Sh., Hatano V.** — Int. J. Radiat. Phys. Chem., 1976, v. 8, p. 171.
87. **Tanno K., Shida Sh., Mijzaki T.** — J. Phys. Chem., 1968, v. 72, p. 348.
88. **Klosova E., Teply I., Prasil Z.** — Int. J. Radiat. Phys. Chem., 1970, v. 2, p. 177.
89. **Jonsson B., Lind I.** — J. C. S. Faraday II, 1976, v. 72, p. 906.
90. **Калязин Е. П., Ковалев Г. В.** — Химия высоких энергий, 1978, т. 12, с. 371.
91. **Афанасьев А. М., Калягин Е. П.** — Вестн. МГУ, 1972, т. 74, с. 95.
92. **Basson R. A., Linde H. J.** — J. Chem. Soc., 1969, v. 11, p. 1618.
93. **Basson R. A., Linde H. J.** — J. Chem. Soc. Faraday I, 1974, v. 3, p. 431.
94. **Потапов В. К., Липей М. М., Казьмин А. Г. и др.** — Химия высоких энергий, 1974, т. 8, с. 286.
95. **Казьмин А. Г., Каменецкая С. А., Котов А. Г. и др.** — Химия высоких энергий, 1976, т. 10, с. 227.

SOME THEORETICAL ASPECTS OF RADIATION STABILITY OF SUBSTANCES

G. P. Zhitneva and S. Ya. Pshezhetskii

Summary

This paper reviews data on the connection between reactivity of molecular ions of organic compounds and their electronic structure. The applicability of unimolecular reactions statistical theory to the exited electronic ions decay is analysed. The experimental decay times of exited ions are given. The dependence of unimolecular decay rates of ions and of ion-molecular reactions upon internal energy of ions is discussed. The role of excited ions in the radiation chemistry of hydrocarbons, alcohols and nitrocompounds is analysed.

УДК 541.15:547.1:547.024

4. ИМПУЛЬСНЫЙ РАДИОЛИЗ В ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

А. К. Пикаев

Институт физической химии АН СССР

Многие химические процессы протекают через стадию образования промежуточных продуктов, которые при обычных условиях представляют собой, как правило, короткоживущие частицы. К их числу относятся возбужденные молекулы и атомы, свободные радикалы, ион-радикалы, сольватированные электроны, карбанионы, карбокатионы и другие. Примеры образования таких частиц разнообразны. Они возникают в различных системах при действии ионизирующего излучения (γ-квантов, рентгеновских лучей, быстрых электронов, протонов, дейтронов, α-частиц, нейтронов, тяжелых ускоренных ионов, продуктов ядерных реакций деления и т. п.), света, ультразвука, высокочастотного разряда. При растворении в воде некоторых металлов в качестве промежуточного продукта выступает гидратированный электрон. Во многих окислительно-восстановительных реакциях промежуточными частицами являются ионы металлов в необычных состояниях окисления, а в ряде органических реакций — карбанионы и карбокатионы.

В силу некоторых специфических особенностей (например, наличия неспаренного электрона у свободных радикалов и ион-радикалов или свободной пары электронов у карбанионов) короткоживущие частицы обычно отличаются высокой реакционной способностью. Так, гидратированный электрон в миллимолярном водном растворе хлорной кислоты столь быстро реагирует с ионом водорода, что имеет период полупревращения всего $5\cdot10^{-8}$ с. Другой пример — бензильный карбанион, период полупревращения которого в сантимолярном растворе воды в тетрагидрофуране из-за быстрой реакции с ней составляет около $2\cdot10^{-6}$ с. Таким образом, реакции короткоживущих частиц — это быстрые процессы.

Понятия «короткоживущая частица» и «быстрый процесс» у физико-химиков обычно взаимосвязаны. Однако быстрые процессы возможны и с долгоживущими частицами. Таковы разнообразные реакции ионов водорода в водных и органических растворах (общеизвестная реакция нейтрализации, взаимодействие с pH-индикаторами, образование кислых анионов, протонирование анион-радикалов), некоторые окислительно-восстановительные реакции неорганических ионов, различные процессы обмена и др.

Рассматриваемые понятия в известной степени относительны. Например, гидратированный электрон, о котором уже говорилось,

в жидкой воде — короткоживущая частица, однако в замороженном водном растворе щелочи при 77 К он стабилизируется и существует длительное время. Поэтому к короткоживущим частицам и быстрым процессам относят частицы и процессы, которые при обычных условиях нельзя исследовать традиционными химическими и физико-химическими методами.

Для изучения короткоживущих частиц и быстрых процессов применяют специальные физико-химические методы. К ним относятся методы остановленной струи и температурного скачка, импульсный фотолиз и лазерный фотолиз, импульсный радиолиз и другие. Общим для всех них является то, что в исследуемую систему вводят или в ней создают достаточное для измерения количество короткоживущих частиц. Затем эти частицы регистрируют соответствующим быстродействующим способом. Предъявляемые требования здесь следующие: время ввода в систему или создания в ней короткоживущих частиц должно быть меньше или хотя бы сопоставимо с временем их существования и временно́е разрешение выбранного способа регистрации должно быть существенно меньше времени существования короткоживущих частиц.

Среди быстродействующих методов самым уникальным и наиболее информативным является импульсный радиолиз. В настоящее время его определяют как метод исследования короткоживущих частиц и быстрых процессов, в котором генерация частиц или инициирование реакций осуществляется импульсом ионизирующего излучения. Обычно используют импульсы электронов высокой энергии (как правило, более 1 МэВ), реже — тормозного рентгеновского излучения. В последнее время стали применяться импульсы тяжелых заряженных частиц. Используемые импульсы имеют длительность порядка миллисекунд и менее (вплоть до десятков пикосекунд). В качестве источников импульсного излучения наиболее широко распространены линейные электронные ускорители и ускорители типа «Фебетрон».

В импульсном радиолизе короткоживущие частицы регистрируют оптическими (например, спектроскопическим, спектрофотометрическим, люминесцентными) и электрическими (в частности, кондуктометрическим, полярографическим) способами, методом ЭПР и другими. Лучшее временно́е разрешение соответствующих экспериментальных установок составляет 10^{-10}—10^{-11} с при оптическом способе регистрации, 10^{-8}—10^{-9} с при электрическом способе и $2 \cdot 10^{-7}$ с при ЭПР-регистрации. Совсем недавно появилось сообщение о том, что при использовании техники электронного спинового эха в ЭПР-регистрации достигнуто временно́е разрешение около $2 \cdot 10^{-8}$ с. Отметим, что разрешение порядка десятков пикосекунд, полученное при оптическом способе регистрации, приближается к предельно возможному в настоящее время. Дело в том, что при таких временах свет, использующийся для регистрации возникающих частиц, проходит весьма малые расстояния (за 10^{-11} с всего 3 мм!) и не успевает дойти до частицы с пикосекундным временем существования. Поэтому иногда говорят о наличии «пикосекундного барьера» в импульсном радиолизе.

Пожалуй, единственными недостатками импульсного радиолиза являются сложность и высокая стоимость экспериментальной техники. Во всех других отношениях он, по-видимому, превосходит остальные методы исследования короткоживущих частиц и быстрых процессов. Например, импульсный лазерный фотолиз не уступает импульсному радиолизу по временному разрешению, но с помощью импульсного радиолиза можно изучать значительно более широкий набор короткоживущих частиц. В самом деле, импульсом ионизирующего излучения можно разорвать любую связь в любой молекуле и тем самым получить, в частности, практически неограниченный ассортимент свободных радикалов.

Другие методы, названные выше, имеют существенно худшее временное разрешение, чем импульсный радиолиз.

Импульсный радиолиз возник в радиационной химии, которая изучает химические и физико-химические превращения веществ под действием ионизирующего излучения. Его широко применяют для выяснения механизма радиолитических превращений, где с его помощью достигнуты крупные успехи: установлено образование сольватированных электронов (e_s^-) при радиолизе жидкостей, экспериментально обнаружено наличие «шпор» в облученных воде и этаноле, определены времена сольватации электронов в ряде жидкостей, идентифицированы другие первичные продукты радиолиза многих систем, исследована их реакционная способность и т. д. Кроме того, импульсный радиолиз часто используют для решения различных общехимических проблем. Этим методом получают и исследуют сольватированные электроны, неорганические и органические свободные радикалы, анион- и катион-радикалы, ионы металлов в необычных состояниях окисления, возбужденные молекулы и атомы, карбанионы и карбокатионы, ионные пары. Его применяют для изучения многих свойств указанных короткоживущих частиц: реакционной способности, оптических спектров поглощения, коэффициентов диффузии, величин pK электролитической диссоциации и т. п. Нередко он находит применение для исследования особенностей химических и физико-химических процессов: кинетики быстрых реакций, туннелирования электронов, переноса протонов, передачи энергии возбуждения, химической поляризации электронов и других.

Настоящий обзор посвящен применению импульсного радиолиза в органической химии. Для этого раздела химии существенный интерес представляет накопленная с помощью импульсного радиолиза обширная информация о короткоживущих частицах (свободных радикалах, ион-радикалах, комплексах свободных радикалов, ароматических карбанионах и карбокатионах, ионных па́рах), осуществляющих разнообразные органические реакции. В обзоре в сжатой форме рассматриваются наиболее важные результаты, полученные в данном направлении.

СОДЕРЖАНИЕ

4.1. ВВЕДЕНИЕ

Импульсный радиолиз — новый метод (детально он изложен в монографиях [1—3]). Первые работы в этой области появились в 1960 г. [4—6] и сразу же импульсный радиолиз стал интенсивно развиваться. Об этом свидетельствует, в частности, тот факт, что всего лишь за двадцатилетнюю историю число публикаций по импульсному радиолизу достигло нескольких тысяч.

В настоящее время работы по импульсному радиолизу проводятся в трех основных направлениях: усовершенствование экспериментальной техники, изучение с его помощью радиационно-химических закономерностей и применение его для решения общехимических проблем. Во всех этих направлениях достигнуты крупные успехи.

Современная экспериментальная техника импульсного радиолиза (подробно изложена в монографии [3]) характеризуется разнообразием применяемых способов регистрации короткоживущих частиц и высоким временны́м разрешением. Благодаря этому методом импульсного радиолиза возможно изучать окрашенные и неокрашенные, заряженные и незаряженные, парамагнитные и диамагнитные короткоживущие частицы.

Многие достижения в радиационной химии, полученные с помощью импульсного радиолиза, освещены в монографиях [3, 7, 8]. Некоторые успехи, достигнутые при использовании этого метода в общей химии, рассмотрены в статье [9].

Данный обзор посвящен краткому рассмотрению результатов применения импульсного радиолиза для изучения промежуточных продуктов органических реакций. Особое внимание обращено на статьи, появившиеся в последние 6—7 лет. Многие из предыдущих статей обсуждены, например, в обзорах [10—14].

4.2. СОЛЬВАТИРОВАННЫЕ ЭЛЕКТРОНЫ В ОРГАНИЧЕСКИХ ЖИДКОСТЯХ

Сольватированные электроны, являющиеся первичными продуктами радиолиза многих органических жидкостей, нередко используют для осуществления разнообразных органических реакций

(например, для получения ион-радикалов, синтеза карбанионов). Поэтому знание свойств e_s^- в этих жидкостях важно не только для химиков — специалистов по радиационной химии, но и для химиков-органиков. Соответствующие данные и приведены в настоящем разделе. Главное внимание при этом обращено на сведения общехимического характера.

К настоящему времени e_s^- идентифицированы в различных облученных органических жидкостях: спиртах, эфирах, аминах, амидах, углеводородах и других. Измерены оптические спектры поглощения e_s^-, найдены их подвижности, изучена реакционная способность, определены радиационно-химические выходы.

Наиболее подробно исследованы оптические характеристики e_s^-. Оптический спектр поглощения e_s^- во всех жидкостях представляет собой широкую бесструктурную полосу. В спектрах нормальных одноатомных спиртов максимум полосы e_s^- ($\lambda_{макс}$) находится в области 620—730 нм. Для разветвленных одноатомных спиртов максимум сдвигается в длинноволновую сторону по сравнению с нормальными спиртами. Например, в бутаноле-1 $\lambda_{макс}$ лежит при 680 нм [15], а в 2-метилпропаноле-2 — при 1280 нм [15]. При переходе к многоатомным спиртам наблюдается «синий» сдвиг полосы e_s^-. В спектрах метанола, этиленгликоля и глицерина $\lambda_{макс}$ находится соответственно при 620, 580 и 550 нм [15—19]. В спектрах аминов, амидов, простых эфиров, углеводородов полоса оптического поглощения e_s^- находится в ИК-области. В частности, в спектрах метиламина, N,N-диметилформамида, диэтилового эфира и *н*-гексана $\lambda_{макс}$ лежит при 1700 1680, 2300 и $\geqslant$1600 нм соответственно [20—23].

Для спиртов первоначально считалось [24], что имеется корреляция между статической диэлектрической проницаемостью ($\varepsilon_{ст}$) жидкости и положением максимума полосы e_s^-. Однако последующие измерения [15], выполненные с большим числом спиртов, показали, что такая корреляция отсутствует. Этот же вывод для других полярных жидкостей сделан в работах [20, 21]. По-видимому, положение максимума в значительной мере определяется взаимодействием электрона с полярными группами близлежащих молекул, а также структурой этих молекул. В работе [21] найдено, что $E_{\lambda_{макс}}$ (энергия, соответствующая $\lambda_{макс}$ оптической полосы поглощения) для e_s^- в глимах есть линейная функция числа атомов кислорода в молекуле растворителя. В статье [25] предложена эмпирическая корреляция между $E_{\lambda_{макс}}$ полосы e_s^- в воде, спиртах, аммиаке и ряде аминов и выражением, включающим g_K — корреляционный параметр Кирквуда. Последний характеризует способность молекул растворителя образовывать структуру ближнего порядка. Позднее, однако, было обнаружено [20], что эта корреляция не распространяется на e_s^- в амидах.

Рассмотрение теоретических моделей e_s^- в жидкостях выходит за рамки настоящего обзора. Отметим лишь одну общую тенденцию развития соответствующих работ в последние годы. Она со-

стоит в пересмотре роли дальних взаимодействий электрона со средой, которые считались ранее определяющими в энергетике e_s^-. Появился ряд моделей [26—28], в которых учитываются взаимодействия электрона со средой только на небольших расстояниях (например, внутри первой сольватной оболочки e_s^- [28]). Эти модели удовлетворительно объясняют многие свойства e_s^- в различных жидкостях.

Положение $\lambda_{макс}$ полосы спектра e_s^- в ряде органических жидкостей зависит от времени после прохождения ионизирующей частицы. Сначала это явление было обнаружено [29, 30] в жидких спиртах вблизи их точек плавления, а затем [31—33] в спиртах при комнатной температуре. В первом случае применялся наносекундный импульсный радиолиз, а во втором — пикосекундный. Сразу после таких коротких импульсов $\lambda_{макс}$ находится в ИК-области, потом смещается к своему обычному положению. Это связано с сольватацией, т. е. «углублением» электронных ловушек за счет ориентации диполей под действием поля электрона. С помощью пикосекундного импульсного радиолиза определены [31, 33] времена сольватации электронов в воде и спиртах. Например, в воде это время равно $<2\cdot10^{-12}$ с [31], в метаноле 10^{-11} с [31, 33], а в этаноле $2\cdot10^{-11}$ с [31, 33].

В полярных жидкостях радиационно-химические выходы G сольватированных электронов (они измеряются числом молекул или атомов на 100 эВ поглощенной энергии), как правило, выше, чем в неполярных. Однако в неполярных жидкостях с молекулами, имеющими сферическое строение, величины выходов приближаются к значениям, характерным для полярных жидкостей. К сожалению, литературные данные о выходах e_s^- во многих органических жидкостях противоречивы. Это относится в первую очередь к спиртам. Например, выход e_s^- в метаноле составляет по литературным данным или 1,2 или 2. Такие противоречия обусловлены главным образом неточностью измерений молярных коэффициентов экстинкции e_s^-. По последним данным [34], молярные коэффициенты экстинкции e_s^- при $\lambda_{макс}$ ($E_{макс}$) равны [в л/(моль·см)] $1,15\cdot10^4$, $0,94\cdot10^4$, $1,31\cdot10^4$, $1,53\cdot10^4$, $2,0\cdot10^4$ и $1,4\cdot10^4$ соответственно для метанола, этанола, изопропанола, бутанола-1, октанола-1 и деканола-1. Эти значения $E_{макс}$ соответствуют бо́льшим значениям выходов в спиртах (например, $G=2$ в метаноле).

В углеводородах e_s^- исследовались преимущественно методом импульсного радиолиза с электрической регистрацией. Этим методом измерены подвижности e_s^-, их радиационно-химические выходы, константы скорости многих реакций с их участием и т. п.

Подробно подвижность избыточных электронов в облученных углеводородах и других неполярных жидкостях обсуждена в обзорах [35—37]. Здесь очень кратко перечислим главные особенности подвижности электронов.

Основная особенность — сильная зависимость подвижности электронов от структуры молекул жидкости. Эта зависимость наибольшая в случае молекул сферического строения (например, в метане, тетраметилсилане, тетраметилолове, 2,2-диметилпропане и т. п.). В этих веществах она достигает ~100 см²/(В·с) и даже более. В нормальных углеводородах несферического строения подвижность существенно ниже [порядка десятых долей см²/(В·с)]. Углеводороды изостроения занимают промежуточное положение. Как правило, подвижность увеличивается с ростом температуры, причем энергии активации этого процесса для большинства нормальных углеводородов лежат в пределах 0,1—0,2 эВ. Для разветвленных углеводородов они значительно ниже. По-видимому, в углеводородах с низкой подвижностью электронов последние бо́льшую часть времени своего существования находятся в локализованном состоянии (т. е. в ловушках), и движение их есть «перескоковый» процесс (из ловушки в ловушку). Для неполярных жидкостей с высокой подвижностью электронов время нахождения этих частиц в локализованном состоянии существенно меньше. В полярных жидкостях (вода, спирты, простые эфиры и т. п.) подвижность e_s^- составляет 10^{-4}—10^{-3} см²/(В·с).

Методом импульсного радиолиза определено большое число абсолютных констант скорости e_s^- в различных органических жидкостях. Рассмотрение соответствующих литературных данных позволяет сделать следующие выводы о реакционной способности e_s^- в этих системах.

Реакционная способность e_s^- существенно зависит от природы растворителя. Для полярных органических жидкостей это впервые было показано в работе [38]. Найдено, что в метаноле константы скорости реакций e_s^- с анионами и катионами соответственно меньше и больше констант скорости аналогичных реакций e_s^- в воде; константы скорости реакций e_s^- с электронейтральными молекулами в этих жидкостях примерно одинаковы. Обнаруженное различие, по мнению авторов, обусловлено существенно меньшим значением $\varepsilon_{ст}$ в метаноле по сравнению с водой. Сходный вывод был сделан в статье [39], в которой приведены результаты сравнительного исследования реакционной способности e_s^- в воде и этаноле.

На скорость относительно медленных реакций e_s^- с электронейтральными молекулами в спиртах оказывает влияние энергия сольватации электрона [40]. Например, в метаноле, где эта энергия больше, скорость таких реакций более низкая, чем в этаноле. Однако скорость реакций, лимитируемых диффузией, в метаноле несколько больше скоростей тех же реакций в этаноле. Это обусловлено более высокими коэффициентами диффузии реагентов в метаноле.

Для объяснения особенностей реакций e_s^- в воде и этаноле в работах [41] выдвинута гипотеза о том, что сольватированные электроны в указанных жидкостях представляют собой анион-радикалы H_2O^- и $C_2H_5OH^-$ соответственно. В зависимости от природы реагирующего вещества они могут передавать электрон или атом Н. Реакции с передачей Н характерны, например, для олефи-

двойную связь в боковой цепи. Установлено [53, 54], что $\cdot OH$ (а также H) присоединяется к бензольному кольцу и двойной связи боковой цепи. По последним данным [54], к двойной связи боковой цепи присоединяются (образуется радикал $\cdot CH(C_6H_5)\cdot \cdot CH_2OH$) две трети радикалов $\cdot OH$, а к бензольному кольцу (возникает радикал $\cdot C_6H_5(OH)CH{=}CH_2$) — одна треть радикалов $\cdot OH$. Следует отметить, что в случае атомов H к двойной связи боковой цепи с образованием радикала $\cdot CH(C_6H_5)CH_3$ присоединяется более 85% этих атомов.

Реакция $\cdot OH$ с передачей электрона наблюдалась, например, в случае родамина 6Ж. При взаимодействии $\cdot OH$ с этим красителем образуется не только продукт присоединения $\cdot OH$ к бензольному кольцу, но и дикатион-радикал (как уже отмечалось, исходный родамин 6Ж — катион) [47].

Реакции $O^{\dot{-}}$ отличаются от реакций $\cdot OH$. Различие состоит в первую очередь в значениях констант скоростей реакций. Реакции отщепления для $O^{\dot{-}}$ протекают примерно в 2 раза медленнее, чем для $\cdot OH$. Константы же скорости реакций присоединения $O^{\dot{-}}$ более чем на 3 порядка меньше аналогичных констант для $\cdot OH$. Поэтому если у какого-либо органического вещества возможны реакции и отщепления и присоединения, то для $O^{\dot{-}}$, в отличие от $\cdot OH$, преобладает реакция отщепления [55, 56]. Это характерно, например, для производных бензола. Согласно [51, 55, 57], ион-радикал $O^{\dot{-}}$ реагирует с боковой цепью, отщепляя H. Заметное уменьшение выхода OH-аддукта в щелочной среде наблюдалось в случае *м*-аминобензойной кислоты [58]. Другая интересная реакция $O^{\dot{-}}$ — окисление иона $C_6H_5O^-$ до феноксильного радикала $C_6H_5O\cdot$ [59, 60]. Механизм этой реакции, по-видимому, включает передачу электрона [59].

Для получения органических свободных радикалов и ион-радикалов в водных растворах применялись не только первичные продукты радиолиза воды, но и в ряде случаев некоторые вторичные радикалы и ион-радикалы: $\cdot CH_2OH$, Tl^{2+}, Ag^{2+}, $SO_4^{\dot{-}}$, $Cl_2^{\dot{-}}$, $Br_2^{\dot{-}}$ и другие. Использование их обусловлено необходимостью проведения специфических синтезов. Например, Tl^{2+} (продукт реакций: $Tl^+ + \cdot OH$ или $Tl^{3+} + e^-_{aq}$) был применен для получения анион-радикала 1,4-дицианбензола в кислой среде [61], а Tl^{2+}, Ag^{2+} и $SO_4^{\dot{-}}$ (первые два получали в реакциях Tl^+ и Ag^+ с $\cdot OH$, а третий — в реакции $S_2O_8^{2-}$ с e^-_{aq}) были использованы для синтеза катион-радикалов из метоксилированных бензолов [62] и цвиттерион-радикалов из метоксибензойных кислот [63].

Механизм реакций $SO_4^{\dot{-}}$ с ароматическими соединениями исследован авторами работ [62, 64—68]. Показано, что в случае производных бензола и бензойной кислоты первичным продуктом является катион-радикал соответствующего вещества [68]. Если катион стабилизирован электронодонорными заместителями типа CH_3 или OCH_3, катион может существовать как таковой [62, 67]. Катион-радикал бензола быстро (за время менее 0,1 мкс) трансформируется в $\cdot C_6H_6OH$ в реакции с водой [66, 68]. Катион-радикал бензойной кислоты на 70% декарбоксилируется с образованием $\cdot C_6H_5$ и на 30% трансформируется в радикал $\cdot C_6H_5(OH)CO_2^-$ [68]. *о*-Толуат-ионы в реакции с $SO_4^{\dot{-}}$ дают преимущественно радикалы бензильного типа $\cdot CH_2C_6H_4CO_4^{\dot{-}}$. При взаимодействии $SO_2^{\dot{-}}$ с *м*-толуат-ионами образуется смесь изомерных OH-аддуктов. *п*-Толуат-ионы, реагируя с $SO_4^{\dot{-}}$, дают смесь изомерных OH-аддуктов (~40%), радикал бензильного типа (~30%). и радикал фенильного типа (~30%). Согласно [68], реакция $SO_4^{\dot{-}}$ с моно- и дикарбоксифенолами, включая *п*-гидроксифенилуксусную кислоту, приводит к радикалам феноксильного типа. Этот процесс, по-видимому, также протекает через стадию образования катион-радикалов с последующим депротонированием.

Реакции $SO_4^{\dot{-}}$ с алифатическими спиртами и эфирами в отличие от реакций с ароматическими соединениями протекают по механизму отрыва H от C—H-связи [69, 70]. Это было показано, в частности, при изучении кинетического изотопного эффекта [70].

Методом импульсного радиолиза идентифицировано весьма большое число органических свободных радикалов в водных растворах. Установлена природа свободных радикалов и изучены их свойства в облученных водных растворах следующих веществ: метана и этана [71], циклопентана и циклопентена [72], циклогексана [73], циклогексена [74], ацетилена [75], простых алифатических спиртов [76—79], этиленгликоля [80], монокарбоновых кислот [56, 81—83], оксикислот [84], щавелевой кислоты [85], аминов [86, 87], амидов и имидов [88—90], моносульфидов [91—93], дисульфидов [94, 95], аминокислот [96, 97], бензола [98—100], фенола [101], толуола [57], бензойной кислоты [102], *о*-иодгиппурата [103—105], нафталина [106], тиофена [107—108], пиридина и его производных [109—111], пиперидина [112], родамина 6Ж [47] и многих других.

Оптические спектры поглощения алкильных и гидроксиалкильных радикалов [например, $\cdot CH_3$, $\cdot C_2H_5$, $\cdot CH_2OH$, $\cdot CH(CH_3)OH$ и др.] характеризуются полосами с максимумами при <210—220 нм. Для ненасыщенных спиртовых радикалов (типа $\cdot CH(OH)CH{=}CH_2$) полосы более интенсивные; максимумы их лежат в области 250—280 нм. Ион-радикалы — продукты электролитической диссоциации спиртовых радикалов — поглощают свет в более длинноволновой области, чем исходные радикалы. Спектры H- и OH-аддуктов ароматических соединений мало отличаются друг от друга и имеют полосы поглощения с максимумами в интервале 300—380 нм. На положение максимума некоторое влияние оказывает природа заместителя [113], причем степень этого влияния коррелирует со степенью влияния заместителя на спектр исходного ароматического вещества. Максимумы полос радикалов феноксильного типа ($C_6H_5O\cdot$, $CH_3C_6H_4O\cdot$ и др.) находятся в области 410—440 нм.

нов и алкенолов. Отметим, однако, что гипотеза о такой структуре e_s^- вряд ли является правильной. Против нее говорит, в частности, тот факт, что сдвиг $\lambda_{макс}$ для этих частиц при изменении давления или температуры значительно больше, чем для анион-радикалов.

Для ряда реакций e_s^- в метаноле и этаноле, как это показано в работах [42, 43], радиусы столкновений значительно больше геометрической суммы радиусов реагирующих частиц. Как и в случае воды [8, 44], это может быть обусловлено туннельным механизмом таких реакций.

Реакции e_s^- с многими веществами в углеводородах характеризуются высокими скоростями. Константа скорости при переходе от одного растворителя к другому сложным образом зависит от величины V_0, т. е. от энергии делокализованного электрона в данном растворителе по сравнению с энергией электрона в газовой фазе. Значения V_0 изменяются примерно в пределах от +0,1 до —0,6 эВ при комнатной температуре для большинства являющихся диэлектриками жидкостей. Найдено (см., например, [45]), что при переходе от жидкости с V_0=+0,1 эВ (*н*-гексан) к жидкости с V_0= =—0,6 эВ (тетраметилсилан) константы, как правило, сначала возрастают, проходят через максимум и затем уменьшаются. Исключение составляет CCl_4, для которого максимум в указанном диапазоне V_0 не обнаружен. Механизм реакций различен для неполярных растворителей с низкой и высокой подвижностью электронов. По-видимому, в первых растворителях в реакциях принимают участие преимущественно локализованные электроны, во вторых — главным образом квазисвободные электроны [46].

4.3. ОРГАНИЧЕСКИЕ СВОБОДНЫЕ РАДИКАЛЫ И ИОН-РАДИКАЛЫ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

Больше всего данных получено методом импульсного радиолиза об органических свободных радикалах в водных растворах. Для синтеза радикалов использовали преимущественно реакции первичных продуктов радиолиза воды (гидратированный электрон e_{aq}^-, Н, •ОН, $O^{\bar{\cdot}}$) с органическими веществами.

Гидратированный электрон в реакциях с органическими веществами ведет себя как простейший и наиболее сильный нуклеофильный реагент [8]. Атом Н обладает слабой электрофильностью [12, 14]. Радикал •ОН — сильный электрофильный реагент. Ион-радикал $O^{\bar{\cdot}}$, являющийся продуктом электролитической диссоциации •ОН (рK диссоциации равно 11,9), из-за наличия заряда служит нуклеофильным реагентом [14].

На реакционную способность e_{aq}^- существенное влияние оказывают заместители в молекуле органического вещества. Главная особенность реакционной способности Н по отношению к органическим веществам состоит в том, что скорость его реакций (в отличие от скорости реакций e_{aq}^-) зависит не только от функциональных групп, но и от длины углеродной цепи.

Реакции e_{aq}^- с органическими веществами могут быть разбиты на две группы: а) простое присоединение и б) диссоциативное присоединение. Продукты реакций первой группы, т. е. анион-радикалы, были идентифицированы в случае кетонов, нитро- и нитрозосоединений, цианпроизводных и т. п. К этой же группе реакций принадлежит и реакция e_{aq}^- с родамином 6Ж [47]. Поскольку исходный краситель является катионом, то продукт реакции представляет собой электронейтральный свободный радикал (неспаренный электрон находится на атоме углерода в положении 9). Реакции второй группы наблюдаются для алкиламмониевых ионов, галогенпроизводных, некоторых аминокислот, многих сульфгидрильных соединений, недиссоциированных карбоксильных кислот и т. п.

Для Н и •ОН наиболее характерны реакции присоединения к ненасыщенным соединениям и отщепления Н от насыщенных соединений. В некоторых случаях они могут принимать участие в окислительно-восстановительных реакциях с передачей электрона.

В реакциях Н с галогенпроизводными в зависимости от природы галогена могут происходить либо отщепление Н (фторпроизводные), либо отщепление галогена (бром- и иодпроизводные), либо оба процесса одновременно (хлорпроизводные). При взаимодействии с SH-группой Н и •ОН отрывают с большой скоростью атом водорода. Кроме двойной связи Н может присоединяться к карбонильной, нитро- и циангруппе. Для ароматических соединений весьма характерно открытое отечественными учеными [48] присоединение •ОН (и Н) к бензольному кольцу. Этот процесс протекает весьма быстро [$k \approx 10^9 \div 10^{10}$ л/(моль·с)]. Направление атаки в значительной степени определяется природой заместителей в бензольном кольце. В случае метоксифенолов и гидроксибензойных кислот присоединение •ОН происходит преимущественно в положениях, активированных электронодонорными заместителями ОН и OCH_3 [49]. По данным работы [50], в реакции с нитрофенолами •ОН присоединяется главным образом в *орто-пара*-положения относительно групп ОН и NO_2. Например, при взаимодействии •ОН с 4-нитрофенолом возникают в основном 1,2-дигидрокси- и 1,4-дигидрокси-4-нитроциклогексадиенильные радикалы.

Взаимодействие •ОН с заместителями, как правило, сравнительно маловероятно. Например, в реакции с толуолом только 6% радикалов •ОН образуют $•CH_2C_6H_5$, остальные — присоединяются к бензольному кольцу [51]. С ростом числа CH_3-групп процент радикалов •ОН, взаимодействующих с отщеплением Н от метильной группы, увеличивается. Для пентаметилбензола он составляет 34% [51]. В случае тиолов, дисульфидов, нитрозосоединений и, возможно, некоторых замещенных ароматических нитросоединений реакция •ОН с заместителями протекает достаточно эффективно. Например, •ОН присоединяется к нитрозогруппе нитрозобензола, давая $•NO_2HC_6H_5$ [52].

Представляет интерес реакция •ОН со стиролом, поскольку молекула этого вещества наряду с бензольным кольцом содержит

Рассматриваемым методом получена весьма ценная и обширная информация о кинетике и механизме реакций органических свободных радикалов в водных растворах. Радикалы, возникшие при действии импульса ионизирующего излучения, могут реагировать друг с другом или с растворенным веществом, а также претерпевать внутримолекулярные перегруппировки (отщепление воды, раскрытие кольца и т. п.) и взаимодействовать с водой (или продуктами ее электролитической диссоциации).

Реакции типа радикал — радикал могут протекать двумя путями: димеризации или диспропорционирования. Димеризация преобладает в случае $\cdot CH_3$, $\cdot C_2H_5$, $\cdot CH_2OH$, $\cdot CH_2COOH$. Для $\cdot CH(OH)CH_3$ возможны оба процесса, тогда как для $\cdot C(OH)\cdot(CH_3)_2$ доминирует диспропорционирование. Оба процесса имеют место, например, для радикалов циклогексадиенильного типа [98], гидроксициклопентильных [72] и 2-гидрокситиенильных [107] радикалов. Согласно [14], для радикалов, которые могут легко восстанавливаться или окисляться, подавляющим процессом является диспропорционирование. К ним относятся $C_6H_5NO^{\cdot-}$, $\cdot N(OH)C_6H_5$, $C_6H_5O\cdot$ и гетероциклические радикалы. Диспропорционирование доминирует также в случае объемистых радикалов, для которых образование димеров затруднено из-за стерических затруднений. Как отмечается в работе [14], механизм диспропорционирования включает передачу атома водорода или электрона.

Исследовано значительное число реакций органических свободных радикалов с растворенными веществами в водных растворах. Среди них наиболее подробно изучались реакции передачи электрона (от радикала или ион-радикала к растворенному веществу) и реакции с кислородом, а также, правда в меньшей степени, реакции присоединения и отщепления. Начали исследовать реакции окисления ионов переменной валентности катион-радикалами.

Кислород быстро (со скоростью, равной или близкой к диффузионному пределу) взаимодействует со многими свободными радикалами. При этом чаще всего происходит его присоединение к радикалу с образованием пероксидного радикала. Правда, для некоторых анион-радикалов (например, $CO_2^{\cdot-}$) реакция с O_2 протекает путем передачи электрона. В работах [114—116] была высказана гипотеза о том, что исчезновение пероксидных спиртовых радикалов и радикала $THO_2^{\cdot-}$ (TH_2 — дигидротимин) идет через стадию возникновения тетроксидов и гидротетроксидов. Однако недавно [117, 118] на примере $CH_2OHO_2^{\cdot}$ и $(CH_3)_2C(OH)O^{\cdot}$ было показано, что эта гипотеза неверна.

Описано большое число реакций свободных радикалов с переносом электрона в водных растворах. Очевидно, направление передачи электрона качественно определяется отношением величин сродства к электрону для веществ, между которыми эта передача осуществляется. Согласно [119], в определенных условиях может происходить каскадная передача электрона.

Органические свободные радикалы и ион-радикалы легко окисляются или восстанавливаются соответствующими неорганическими ионами. Многие реакции ионов металлов с органическими свободными радикалами протекают через стадию образования связи металл — углерод. Последнее наблюдалось, например, при восстановлении $\cdot CH_2OH$ ионами Ti^{3+} [120], при реакциях органических радикалов с Zn^+ [121], Cd^+ [121], Ni^+ [122], Cr^{2+} [123], HgCN [124] и другими. Эти металлорганические соединения нестабильны, и время их существования, как правило, определяется скоростью гидролиза. Например, константы скорости гидролиза CdR^+ равны 161 и 257 $с^{-1}$ для $R = \cdot C(OH)(CH_3)_2$ и $\cdot CH(OH)CH_3$ соответственно [121].

Реакции присоединения органических свободных радикалов происходят с существенно большей скоростью, чем реакции отщепления. Достаточно эффективно протекает присоединение фенильного радикала $\cdot C_6H_5$, возникающего при взаимодействии иодбензола с e^-_{aq}, к C_6H_5I [125], радикала $\cdot C_6H_4OH$ к *п*-бромфенолу [125, 126], катион-радикала анизола к анизолу [127], радикалов $\cdot CH(C_6H_5)CH_2OH$ и $\cdot CH(C_6H_5)CH_3$ к стиролу [54], радикала $\cdot CH{=}CHOH$ к ацетилену [75] и другие.

Третий тип реакций органических свободных радикалов, исследованных методом импульсного радиолиза, — внутримолекулярные перегруппировки. К ним относятся выделение воды, CH_3OH и т. п., раскрытие кольца и другие изменения структуры радикалов.

Выделение воды происходит, например, из радикалов этиленгликоля и некоторых других многоатомных спиртов [80, 128—133], OH-аддуктов фенолов [101, 134, 135], толуола [57] и других метилзамещенных бензолов [51], нафталина [106] и т. д. Согласно [80, 131—133], распад радикалов 1,2-дигидроксиалкильного типа с отщеплением воды катализируется ионами OH^-. У радикалов 1-гидрокси-2-алкоксиалкильного типа при распаде в щелочной среде отщепляется алкоксид-ион [133]. Разложение подобных радикалов, образованных из циклических эфиров, протекает с раскрытием кольца [133]. Радикалы алканонильного типа, возникающие в этих процессах, проявляют окислительные свойства. По данным работы [133], формилметильный радикал $\cdot CH_2CHO$ быстро взаимодействует с фенолят-ионами $XC_6H_4O^-$ (X=H, алкил, OCH_3, OH), образуя радикалы феноксильного типа $XC_6H_4O\cdot$. Для OH-аддуктов метоксибензолов и метоксибензойных кислот характерно отщепление и H_2O и CH_3OH [136]. Согласно [126], OH-аддукт *п*-бромфенола может распадаться с отщеплением как H_2O, так и HBr. Эти процессы катализируются кислотами и основаниями.

В кислой среде OH-аддукты ароматических веществ (например, анизола [127], нафталина [106]) под действием ионов водорода, отщепляя воду, трансформируются в катион-радикалы с зарядом на бензольном кольце. Для OH-аддукта нафталина константа скорости этого процесса при pH=0,5 равна $7\cdot 10^5$ $с^{-1}$ [106].

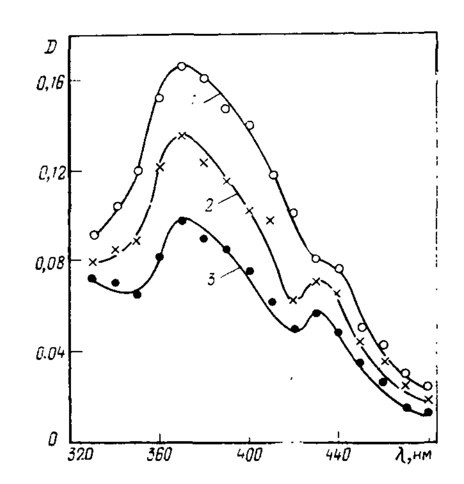


Рис. 4.1.

Изменение спектров оптического поглощения нейтральных 10^{-3} *М* растворов *м*-аминобензойной кислоты, насыщенных N_2O, сразу после электронного импульса длительностью 2,3 мкс (*1*), через 30 (*2*) и 80 мкс (*3*) после него.

Из ОН-аддуктов галогензамещенных бензолов выделяется НГ (Г — галоген) [126, 137, 138]. Отщепление НГ наблюдалось также в случае радикалов хлорэтиленов [138, 139] и α-бромтетроновой кислоты [140]. В работе [141] получены доказательства распада ОН-аддукта *о*-иодгиппурат-иона с выделением атомного иода.

Продукт присоединения •ОН к бензольному кольцу *п*-нитроанилина, как это установлено в [142], частично распадается с выделением HNO_2. ОН-Аддукты нитрофенолов также в некоторой степени распадаются с выделением HNO_2 и образованием семихинонового радикала [50]. При этом HNO_2 отщепляется преимущественно от ОН-аддукта, в котором ОН находится при том же атоме бензольного кольца, что и нитрогруппа. В щелочной среде выделение HNO_2 происходит значительно эффективнее, чем в нейтральной. Наибольшая степень рассматриваемого превращения наблюдается для ОН-аддуктов 4-нитрофенолята (~30% при pH=10), а наименьшая — для ОН-аддуктов 3-нитрофенола или 3-нитрофенолята (4% при pH=7 и 10).

ОН-Аддукты *м*-аминобензойной кислоты частично распадаются [58] с выделением NH_3 и образованием радикала феноксильного типа. Аммиак был обнаружен среди продуктов γ-радиолиза этой системы. Возникновение радикала феноксильного типа подтверждается относительным возрастанием оптической плотности *D* раствора при длинах волн более 400 нм при исчезновении ОН-аддукта ($\lambda_{макс}$=370 нм) (рис. 4.1). Таким путем распадается примерно 15—20% ОН-аддуктов. Постулировано, что распад с отщеплением NH_3 претерпевает только ОН-аддукт, в котором гидрокси- и аминогруппа находятся при одном атоме бензольного кольца.

Раскрытие кольца наблюдалось для свободных радикалов, образованных из некоторых гетероциклических соединений [107, 143—145]. Оно происходит в результате присоединения •ОН к гетероциклическому кольцу в положение, соседнее с гетероатомом. По данным работы [107], раскрытие кольца 2-гидрокситиенильного радикала имеет место за счет его реакции с ионом OH^-. Радикал с раскрытым кольцом возникает при взаимодействии тиофена с ион-радикалом $O^{\bullet-}$.

Иногда возможно разложение радикала на фрагменты. Например, в работе [146] показано, что ион-радикал •C(O⁻)(CH₃)OCH₃ (продукт реакции e^-_{aq} с метилацетатом) распадается в процессе первого порядка ($k=5{,}5\cdot10^5$ $с^{-1}$ при pH=7,8), на $\bullet COCH_3+CH_3O^-$ (70%) и $CH_3COO^- + \bullet CH_3$ (30%).

Четвертый тип реакций органических свободных радикалов в водных растворах — их взаимодействие с водой (и продуктами ее электролитической диссоциации). Среди реакций этого типа главными являются гидролиз и протонирование.

Гидролизуются, например, хлордифтор- и дихлорфторметильные радикалы [147]. Радикалы $\bullet CF_3$ значительно более стабильны [148]. Другой пример — реакция цвиттерион-радикала 3-метоксибензойной кислоты с водой [63]. В данной реакции образуется ОН-аддукт.

Протонирование характерно для многих электронных аддуктов. Интересно подчеркнуть, что в случае анион-радикалов ароматических веществ возможно протонирование углеродного атома как бензольного кольца, так и заместителя. Первый случай реализуется, например, для электронных аддуктов бензола [98, 148] и фторбензола [137], а второй — для анион-радикалов стирола [54]. Быстро происходит протонирование кольца продукта реакции тиофена с e^-_{aq} [108].

Из исследованных реакций с участием гидроксильных ионов отметим их реакции с цвиттерион-радикалами метоксибензойных кислот [63]. В этом процессе образуется ОН-аддукт.

Существенные успехи получены с помощью метода импульсного радиолиза при исследовании кислотно-основных равновесий органических свободных радикалов в водных растворах. Определены значения р*K* констант диссоциации свободных радикалов, содержащих группы —ОН, >C=O, —COOH, —NH_2 и т. д. Подробно особенности кислотно-основных равновесий органических свободных радикалов в водных растворах обсуждены в обзорах [14, 150].

С помощью импульсного радиолиза определяли окислительно-восстановительные потенциалы различных органических свободных радикалов в водных растворах (см., например, [151—161]). Однако в ряде работ [151, 152, 154, 159] эти значения находили, по-видимому, в неравновесных условиях. Поэтому приводимые в них значения следует рассматривать как «кинетические». Более подробно этот вопрос обсужден в обзоре [162].

4.4. ОРГАНИЧЕСКИЕ СВОБОДНЫЕ РАДИКАЛЫ И ИОН-РАДИКАЛЫ В ОРГАНИЧЕСКИХ РАСТВОРИТЕЛЯХ

В зависимости от природы растворителя и растворенного вещества при радиолизе органических растворов образуются преимущественно электрононейтральные свободные радикалы, анион- и катион-радикалы. В некоторых случаях с большими выходами

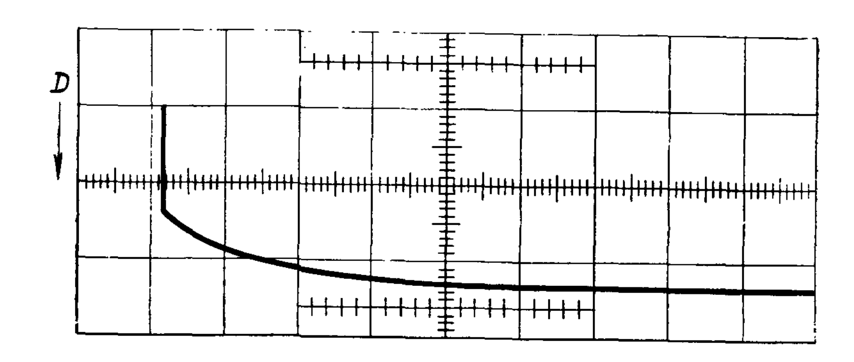


Рис.4.2.

Осциллограмма сигнала оптического поглощения (λ=410 нм) 10^{-4} *M* этанольного раствора родамина 6Ж, насыщенного аргоном (доза за импульс $1{,}5\cdot10^{17}$ эВ/мл, одно деление соответствует 100 мкс).

возникают также возбужденные молекулы. В этом обзоре они рассматриваться не будут.

При облучении спиртовых растворов органических веществ чаще всего появляются свободные радикалы и анион-радикалы. Эти частицы обычно образуются в результате реакций присоединения или диссоциативного захвата e_s^-. Значительно реже они являются продуктами взаимодействия растворенных веществ со спиртовыми радикалами $\cdot CH(R)OH$. Радикал $RCH_2O\cdot$, являющийся, по-видимому, первичным окислительным продуктом радиолиза спиртов, может реагировать с растворенным веществом только при большой концентрации последнего. Обусловлено это тем, что радикал $RCH_2O\cdot$ быстро трансформируется в $\cdot CH(R)OH$ в результате реакции

$$RCH_2\dot{O} + RCH_2OH \longrightarrow R\dot{C}HOH + RCH_2OH \qquad (1)$$

Атом H, представляющий собой первичный продукт радиолиза спиртов, также быстро реагирует со спиртом, превращаясь в $\cdot CH(R)OH$. Очевидно, атомный водород, как и $RCH_2O\cdot$, может участвовать в радиолитических превращениях растворенных веществ при их достаточно высоких концентрациях. Например, при импульсном радиолизе 10^{-4} *M* раствора родамина 6Ж в этаноле возникает только электронейтральный радикал красителя — продукт присоединения или передачи электрона (исходная молекула родамина 6Ж — катион) [163]. Возникает он в двух процессах. Первый процесс быстрый — реакция родамина 6Ж с e_s^- [$k=7\cdot10^9$ л/(моль·с)]. Второй процесс значительно более медленный — реакция красителя с $\cdot CH(CH_3)OH$ [$k=5\cdot10^7$ л/(моль·с)]. Эти эффекты иллюстрирует рис. 4.2, на котором показан сигнал оптического поглощения рассматриваемого радикала при $\lambda_{макс}=410$ нм.

Не исключено, что, как и в других системах, диссоциативный захват e_s^- в спиртах протекает через стадию образования продукта присоединения. Например, промежуточное образование анион-радикалов галогенпроизводных нафталина и дифенила (1- и 2-хлорнафталина, 4-хлордифенила и др.) было зафиксировано [164] при исследовании импульсного радиолиза этанольных растворов этих веществ при 100 К.

Недавно методом импульсного радиолиза исследованы реакции $\cdot CH_2OH$ и $\cdot CH(CH_3)OH$ с нитросоединениями соответственно в метаноле и этаноле [165—167]. Найдено, что в спиртах поведение радикалов по отношению к этим веществам отличается от поведения их в водных растворах. Так, в нейтральных спиртах они присоединяются к нитрогруппе $C(NO_2)_4$ и $C_6H_5NO_2$. При этом в случае, например, $\cdot CH_2OH$ возникают

$$O_2N{-}\overset{NO_2}{\underset{NO_2}{C}}{-}\overset{O}{\underset{\bullet}{N}}{-}O{-}CH_2CH \quad и \quad C_6H_5{-}\overset{O}{\underset{\bullet}{N}}{-}O{-}CH_2OH$$

тогда как в водных растворах образуются $C(NO_2)_3^-$ и $C_6H_5NO_2^{\overline{\bullet}}$. Продукты присоединения затем распадаются на анион и альдегид. Распад катализируется кислотами.

Реакции атомов H в концентрированных метанольных растворах изучали авторы работы [168]. Они использовали сравнительно большие концентрации $C_6H_5CH_2Cl$ (до 0,36 *M*). Обнаружено, что после наносекундного импульса в спектрах этих растворов появляется оптическое поглощение, обусловленное радикалом $\cdot C_6H_6CH_2Cl$ — продуктом присоединения H к бензольному кольцу бензилхлорида. Во время импульса преимущественно возникает бензильный радикал (главным образом в результате реакции $C_6H_5CH_2Cl$ с предсольватированным электроном).

В жидкости, обладающей положительным сродством к электрону (альдегид, кетон, ацетонитрил и т. п.), вторичный электрон, возникший при ионизации, после термализации часто присоединяется к молекуле жидкости, образуя соответствующий анион-радикал. Последний, очевидно, может участвовать в различных реакциях. Рассмотрим в качестве примера ацетонитрил. Обнаружено [169], что при радиолизе этой жидкости появляется анион-радикал $(CH_3CN)^{\overline{\bullet}}$ [$\lambda_{макс}=1450$ нм, $\varepsilon_{макс}=2{,}3\cdot10^4$ л/(моль·см)]. Он находится в равновесии с димером $(CH_3CN)_2^{\overline{\bullet}}$ ($\lambda_{макс}=550$ нм). Анион-радикал быстро реагирует путем передачи электрона с пиреном, дифенилом, бензофеноном, кислородом, CCl_4, N_2O и др.

При радиолизе растворов ароматических веществ (A) в хлорированных углеводородах возникают катион-радикалы $A^{\overset{+}{\bullet}}$. Обусловлено это тем, что вторичные электроны после термализации взаимодействуют с молекулами растворителя RCl. Тем самым положительные ионы $RCl^{\overset{+}{\bullet}}$ исключаются из парной рекомбинации с элек-

тронами. Следовательно, становится возможной передача электрона от молекулы A к $RCl^{+\cdot}$. Очевидно, последняя реакция возможна в том случае, когда потенциал ионизации A меньше потенциала ионизации RCl.

В растворах ароматических веществ в углеводородах образуются как анион-, так и катион-радикалы растворенных веществ. В таких системах $A^{+\cdot}$ возникает в результате быстрой передачи электрона от A к положительному иону растворителя, а анион-радикал появляется за счет реакции A с электроном.

В неполярных растворителях короткоживущие частицы из растворенных веществ нередко появляются в результате реакций этих веществ с триплетно-возбужденными молекулами растворителя. Например, в бензольных растворах индолиновых спиропиранов триплетно-возбужденные молекулы бензола, взаимодействуя с указанными веществами, образуют их окрашенные формы, что связано с раскрытием кольца молекулы спиропирана [170—173]. В спиртовых растворах, для которых появление возбужденных молекул растворителя не характерно, возникают только электронные аддукты спиропиранов [174].

Каких-либо специфических особенностей в поведении свободных радикалов в органических растворителях по сравнению с водными растворами не обнаружено. Свойства свободных радикалов в водных растворах обсуждались в предыдущем разделе; поэтому в настоящем разделе мы ограничимся рассмотрением свойств анион- и катион-радикалов (преимущественно ароматических).

Из литературных данных о спектрах оптического поглощения ароматических анион-радикалов в органических растворителях следует, что положение максимума полосы мало зависит от природы растворителя. Исключение составляет анион-радикал бензофенона. Для этого анион-радикала наблюдается «синий» сдвиг в спектре при переходе от 2-метилтетрагидрофурана к метанолу. Сдвиг обусловлен поляризационным взаимодействием гидроксильных групп спиртов с группой CO^{-} в анион-радикале. В работе [175] методом импульсного радиолиза было изучено образование анион-радикалов бензофенона, ацетофенона и их OH-замещенных в этаноле при 100 K. Было обнаружено, что при этих условиях $\lambda_{макс}$ анион-радикала бензофенона сразу после импульса находится при той же длине волны, что в тетрагидрофуране и его 2-метилпроизводном (а именно, при 780 нм). Затем после импульса в течение $\sim$170 мкс максимум сдвигается к 650 нм. Сходное явление наблюдалось и для анион-радикалов других исследованных кетонов. Очевидно, сдвиг $\lambda_{макс}$ обусловлен сольватацией анион-радикала. Малое влияние природы растворителя на положение $\lambda_{макс}$ анион-радикалов ароматических углеводородов, по-видимому, может быть объяснено сильной делокализацией заряда на бензольных кольцах и вызванным этим слабым взаимодействием полярных молекул растворителя с углеводородным анион-радикалом.

Для анион-радикалов $A^{-\cdot}$ в спиртах были детально исследованы реакции двух типов: передача протона (при взаимодействии с растворителем ROH или противоионом ROH_2^{+}) и передача электрона (см. обзор [176]). Константы скорости реакций $A^{-\cdot}$ с ROH изменяются в пределах от $\sim 10^2$ до 10^5 л/(моль·с). Их значения удовлетворительно коррелируют с относительной кислотностью спиртов. Это свидетельствует о протекании реакции за счет протонов гидроксильных групп. В работе [177] была подробно изучена скорость протонирования дифенилид-аниона в смесях этанола и этиленгликоля с аминами. Было обнаружено, что скорость протонирования сильно зависит от усиления или ослабления структуры растворителя, обусловленной, в первую очередь, водородными связями. Реакции $A^{-\cdot}$ с ROH_2^{+} характеризуются высокой скоростью. Например, для этанола константы скорости таких реакций равны $(2—4)\cdot 10^{10}$ л/(моль·с) [176]. В случае электронных аддуктов индолиновых спиропиранов константы скорости в несколько раз меньше [174]. Скорость передачи электрона зависит от природы $A^{-\cdot}$, реагирующего с ним вещества и растворителя. Константы скорости этого процесса изменяются в интервале $\sim 10^7—10^{10}$ л/(моль·с). В тех случаях, когда $A^{-\cdot}$ и реагирующее с ним вещество имеют близкие окислительно-восстановительные потенциалы, устанавливается равновесие [176].

Органические катион-радикалы идентифицированы во многих растворителях. Из соответствующих литературных данных следует, что максимумы полос оптического поглощения анион- и катион-радикалов одного и того же вещества, как правило, находятся при сравнительно близких длинах волн. При этом если полосы имеют два максимума, то в случае катион-радикала для коротковолнового максимума обычно характерен «синий» сдвиг, а для длинноволнового — «красный» (по сравнению со спектром анион-радикала).

Главными реакциями органических катион-радикалов, как было показано многими исследователями, являются нейтрализация (т. е. взаимодействие с отрицательными ионами), передача электрона от электронейтральной молекулы и образование димеров. В хлорированных углеводородах скоростью реакции $A^{+\cdot}$ с противоионом Cl^{-} определяется время существования $A^{+\cdot}$. Реакции этого типа протекают с высокой скоростью. Например, константа скорости реакции дифенилид-катиона с Cl^{-} в 1,2-дихлорэтане равна $\sim 1\cdot 10^{11}$ л/(моль·с) [176]. В углеводородах, содержащих A, обычно возникают как $A^{+\cdot}$, так и $A^{-\cdot}$. В этих случаях исчезновение $A^{+\cdot}$ происходит главным образом в реакции с $A^{-\cdot}$. Подобные реакции также характеризуются весьма высокой скоростью. Так, константа скорости реакции катион-радикала бензофенона с его анион-радикалом в циклогексане составляет $\sim 3{,}5\cdot 10^{11}$ л/(моль·с) [178]. Третий случай — раствор вещества, способного взаимодействовать с положительным зарядом, но инертного по отношению к электрону

в углеводороде. Здесь катион-радикал исчезает в результате реакции с электроном. Продуктом реакции является возбужденная молекула растворенного вещества. Примером может служить раствор N,N-диметиланилина в циклогексане [179]. Константа скорости реакции между гомогенно распределенными катион-радикалами и электронами равна $1{,}2 \cdot 10^{14}$ л/(моль·с). Наконец, возможна ситуация, когда в углеводородном растворе присутствуют два вещества A и B, являющиеся акцепторами соответственно положительного заряда и электрона. Тогда исчезновение катион-радикала происходит за счет реакции с $B^{\overline{\cdot}}$. Часто в качестве вещества B используют кислород. Он быстро взаимодействует с электронами, но малореакционноспособен или вообще инертен по отношению к $A^{\overset{+}{\cdot}}$ и $S^{\overset{+}{\cdot}}$ (S — растворитель).

Реакции передачи электрона:

$$A^{\overset{+}{\cdot}} + B \rightleftharpoons A + B^{\overset{+}{\cdot}} \quad (2)$$

протекают вправо, если ионизационный потенциал A больше ионизационного потенциала B [176]. Константы скорости реакций этого типа имеют большие значения [$5 \cdot 10^9 \div 10^{12}$ л/(моль·с)] [176].

Когда концентрация растворенного вещества — акцептора положительных зарядов — достаточно высока, может иметь место образование димерных катион-радикалов $A_2^{\overset{+}{\cdot}}$. Рассмотрим для иллюстрации результаты двух работ [180, 181]. В первой из них исследовалось образование димеров катион-радикалов стирола, 1-метилстирола и 1,1-дифенилэтилена в циклогексане, во второй — изучались растворы ряда ароматических веществ в бензонитриле. Авторы работы [180] для предотвращения возникновения $A^{\overline{\cdot}}$ использовали добавку CCl_4. В работе [181] применялись бензонитрильные растворы, насыщенные кислородом. В обеих работах было обнаружено, что с ростом концентрации A интенсивность полосы оптического поглощения $A^{\overset{+}{\cdot}}$ постепенно уменьшается; при этом появляется новая полоса, интенсивность которой симбатно увеличивается. Новая полоса, как было заключено, принадлежит димерному катион-радикалу $A_2^{\overset{+}{\cdot}}$. Максимумы полос димеров сдвинуты в коротковолновую сторону по сравнению с максимумами полос мономеров.

4.5. КОМПЛЕКСЫ СВОБОДНЫХ РАДИКАЛОВ

Комплексы свободных радикалов являются промежуточными продуктами разнообразных химических реакций. Например, возникновение комплексов свободных радикалов с переносом заряда постулировалось для объяснения особенностей реакций фото- и термохлорирования, окисления кумола и т. п. Другой пример — комплексы катион-радикалов сераорганических соединений, образующиеся при их окислении. Методом импульсного радиолиза исследованы образование и свойства различных комплексов свободных радикалов. Ограничимся рассмотрением лишь двух указанных типов комплексов.

Среди комплексов свободных радикалов с переносом заряда наиболее подробно изучены комплексы атомов хлора, брома и иода с органическими молекулами. Детальное описание свойств комплексов этого типа сделано в обзоре [182]. В настоящем параграфе кратко обсуждены наиболее важные результаты, полученные в этом направлении с помощью импульсного радиолиза.

Как правило, регистрация комплексов с переносом заряда осуществляется по их оптическим спектрам поглощения. В спектрах комплексов атомов хлора с бензолом и его производными максимумы полос находятся в области 470—510 нм. При переходе к многоядерным ароматическим соединениям максимум сдвигается в «красную» сторону. Длительное время был дискуссионным вопрос о положении полосы оптического поглощения комплексов атомного иода с алкилиодидами. В работах [183, 184] к комплексам I·RI (R — алкил) отнесена оптическая полоса поглощения с максимумом при ~400 нм. Однако, по мнению автора обзора [182], эта полоса принадлежит ион-радикалу $I_2^{\overline{\cdot}}$. Позднее [185] было заключено, что $I_2^{\overline{\cdot}}$ находится в виде внутреннего комплекса с переносом заряда $(I_2^- \cdot R^+)_{сольв}$.

Недавно [186] при исследовании импульсного радиолиза алкилиодидов при −60 °С было найдено, что максимум оптической полосы поглощения I·RI в этих системах лежит при 480—500 нм. По данным работы [185], при импульсном радиолизе водных растворов метилиодида в результате реакции последнего с радикалом •OH сначала возникает внешний комплекс с переносом заряда $HO \cdot CH_3I$, который затем под влиянием растворителя быстро переходит во внутренний комплекс с переносом заряда $(HOI^- \cdot CH_3^+)_{aq}$. Было найдено, что положение второго максимума ($\lambda_{макс} = 350$ нм) практически не зависит от природы R, тогда как для первого максимума эта зависимость имеет место [при переходе от CH_3I к $(CH_3)_2CHI$ он смещается от 310 к 323 нм]. В цитируемой работе был сделан вывод о том, что полоса с $\lambda_{макс} = 350$ нм обусловлена поглощением света •IOH⁻ внутри комплекса, тогда как полоса с $\lambda_{макс}$, зависящим от природы R, представляет собой полосу, вызванную переносом заряда.

В рассматриваемых комплексах свободный радикал (в нашем случае — атом галогена) является акцептором электронов. Донором электронов служит молекула растворенного вещества или растворителя. Поэтому очевидно, что значение энергии, соответствующей максимуму полосы оптического поглощения комплекса, должно снижаться при уменьшении потенциала ионизации электронодонорной молекулы [182]. Согласно данным этой работы, возникновение комплексов происходит со скоростью, лимитируемой диффузией. Постулировались свободно-радикальный и ионный механизмы их образования.

Возникновение комплексов с переносом заряда предполагалось также в облученных кетонах [187], растворах Br^- в диметилсульфоксиде [188] и т. п. В частности, в работе [187] комплексам с переносом заряда между катион- и анион-радикалами приписана полоса поглощения с $\lambda_{макс} = 330 \div 340$ нм, наблюдаемая в спектрах облученных кетонов. В пользу этого отнесения говорит значительное увеличение электропроводности жидкости, происходящее одновременно с исчезновением указанной полосы в спектре.

При окислении сераорганических веществ радикалами $\cdot OH$ в водном растворе возникают комплексные катион-радикалы [91—95]. Взаимодействие $\cdot OH$ с дисульфидами RSSR (R — алкил) приводит к появлению катион-радикалов типа $RSSR^{+\cdot}$, тогда как в случае моносульфидов при этом возникает комплексный катион-радикал $(R_2S)_2^{+\cdot}$. Механизм образования последнего включает следующие реакции [92]:

$$R_2S + \dot{O}H \longrightarrow R_2\dot{S}OH \quad (3)$$

$$R_2\dot{S}OH + R_2S \longrightarrow [(R_2S)_2OH]^{\cdot} \quad (4)$$

$$[(R_2S)_2OH]^{\cdot} \longrightarrow (R_2S)_2^{+\cdot} + OH^- \quad (5)$$

Строение $(R_2S)_2^{+\cdot}$ характеризуется наличием трехэлектронной связи между атомами серы двух молекул R_2S, причем третий электрон находится на σ^*-орбитали. Подобные комплексы возникают также из циклических моносульфидов.

Согласно [93, 189], в случае циклических тиасоединений, содержащих два и более атомов серы, в зависимости от концентрации растворенного вещества возможно образование интра- или интермолекулярных комплексов. Их строение может быть представлено следующими формулами (I — для интра- и II — для интер-комплексов):

$$\mathrm{S}\overset{+}{\therefore}\mathrm{S}\ (\mathrm{R},\ \mathrm{R}) \qquad\qquad \mathrm{S(R)_2S} \overset{+}{\therefore} \mathrm{S(R)_2S}$$

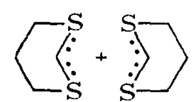
I II

Аналогично $(R_2S)_2^{+\cdot}$, комплексы типа II имеют полосы оптического поглощения с максимумом около 500 нм. Положение максимума полосы для комплексов типа I сильно зависит от природы сераорганического соединения. Положение $\lambda_{макс}$ здесь отражает расстояние между двумя атомами серы, образующими новую связь. Комплексы I и II существуют в равновесии:

$$\mathrm{I} + \mathrm{S(R)_2S} \rightleftharpoons \mathrm{II} \quad (6)$$

Иначе говоря, комплексы типа II доминируют при больших концентрациях растворенного вещества.

Возникновение рассматриваемых комплексов имеет место не только при радиолизе водных растворов, но и при облучении растворов сераорганических соединений в углеводородах [189]. В последнем случае окисление серы происходит за счет первичного иона растворителя $RH^{+\cdot}$. При высоких концентрациях сераорганического соединения, как было найдено, появляются комплекс типа II и многоцентровый комплекс взаимодействия, в котором новая связь включает более двух атомов серы. Например, строение многоцентрового комплекса для 1,3-дитиациклогексана таково:



В воде образованию многоцентровых комплексов препятствует диполь-дипольное взаимодействие с другим несвязанным атомом серы.

4.6. ИОННЫЕ ПАРЫ СОЛЬВАТИРОВАННЫХ ЭЛЕКТРОНОВ И ИОН-РАДИКАЛОВ С КАТИОНАМИ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ

С помощью метода импульсного радиолиза получены интересные данные о реакциях e_s^- с катионами щелочных металлов M^+ и о свойствах продуктов этих реакций в различных растворителях. Наиболее подробно рассматриваемые реакции изучены в тетрагидрофуране и аминах. Многие исследователи продемонстрировали, что в этих растворителях в присутствии M^+ возникают по крайней мере три частицы: e_s^-, ионная пара (e_s^-, M^+) или атом щелочного металла M, анион щелочного металла M^-. При этом указанные частицы находятся в равновесии:

$$e_s^- + M^+ \rightleftharpoons (e_s^-, M^+) \quad \text{или} \quad M \quad (7)$$

$$(e_s^-, M^+) + e_s^- \rightleftharpoons M^- \quad (8)$$

Реакции e_s^- с M^+ в тетрагидрофуране исследовали авторы работ [190—195]. Для приготовления растворов M^+ в этом растворителе вследствие низкой растворимости самих щелочных металлов применяли более растворимые соли тетрафенилбората (для Na^+, K^+ и Cs^+) или алюминийгидрида (для Li^+ и Na^+). При исследова-

Таблица 4.1. Характеристики оптических спектров поглощения e_s^-, (e_s^-, M^+) и M^-

Частица	Растворитель	$\lambda_{макс}$, нм	$\varepsilon_{макс} \cdot 10^{-4}$, л/(моль·см)
e_s^-	Метиламин	1700 [22]	4 [22]
	Этиламин	$\gg$ 1800 [22]	1 [22]
	Тетрагидрофуран	2120 [21]	4,0 [21]
(e_s^-, Li^+)	Метиламин	~1700 [196, 198]	2,5 [196, 198]
	Этиламин	~1600—1700 [197, 198]	1,9 [197, 198]
	Тетрагидрофуран	1180 [192, 193]	2,3 [192, 193]
(e_s^-, Na^+)	Метиламин	~1170 [196, 198]	2,9 [196, 198]
	Этиламин	1400 [197, 198]	2,4 [197, 198]
	Тетрагидрофуран	890 [190] 850 [195]	2,4 [190, 195]
(e_s^-, K^+)	Метиламин	~1700 [196, 198]	—
	Этиламин	1400 [197, 198]	2,7 [197, 198]
	Тетрагидрофуран	1125 [195]	2,9 [195]
(e_s^-, Cs^+)	Метиламин	1500 [196, 198]	3,8 [196, 198]
	Этиламин	~1400 [196, 197]	3,4 [196, 197]
	Тетрагидрофуран	1400 [195]	2,5 [195]
Na^-	Метиламин	690 [196, 198, 199]	9,2 [196, 198, 199]
	Этиламин	680 [197—199]	8—10 [197—199]
	Тетрагидрофуран	715 [195]	10 [195]
K^-	Метиламин	~900 [196, 198, 199]	—
	Этиламин	890 [197—199]	8—9,6 [197—199]
	Тетрагидрофуран	900 [196]	10 [196]
Cs^-	Этиламин	1100 [197, 199]	5,4 [197, 199]

нии образования пар в аминах [196—198] ионы M^+ вводили в виде имидов (например, CH_3NHNa для метиламина). Было обнаружено, что e_s^- быстро взаимодействуют с M^+ и возникающие при этом ионные пáры (e_s^-, M^+) имеют оптические полосы поглощения с максимумами при более коротких длинах волн, чем полоса e^- (табл. 4.1). Отметим, что влияние природы катиона на оптический спектр поглощения ионной пары в аминах выражено в существенно меньшей степени, чем в тетрагидрофуране.

Ионные пáры в тетрагидрофуране, как было найдено [190—192], менее реакционноспособны, чем свободные сольватированные электроны. Различие составляет примерно порядок.

При достаточно высоких концентрациях ионов M^+ в рассматриваемых растворителях образуются анионы щелочных металлов M^-. Характеристики оптических спектров поглощения M^-, измеренные методом импульсного радиолиза, приведены в табл. 4.1. Сравнение их с данными о спектрах e_s^- и (e_s^-, M^+) показывает, что для M^- характерен значительный сдвиг спектра в коротковолновую область.

В этилендиамине, этиламине и метиламине образование M^- представляет собой процесс псевдовторого порядка [197, 198]:

$$e_s^- + e_s^- \xrightarrow{M^+} M^- \qquad (9)$$

В тетрагидрофуране образование M^- может быть представлено, в основном, уравнениями типа (7) и (8) [195]. В этилендиамине Na^- возникает, по-видимому, через стадию образования $(e_s^-)_2$ (эта частица, возможно, связана с Na^+).

В 1974 г. осуществлен синтез первого соединения аниона натрия [200, 201]. Для синтеза был использован насыщенный раствор металлического натрия в этиламине в присутствии бициклического полиоксадиамина (2,2,2-крипт). Таким образом, отнесение оптической полосы поглощения с максимумом при 680 нм к Na^- подтверждено прямым синтезом аниона натрия.

Образование ионных пар типа (e_s^-, M^+) постулировалось также при импульсном радиолизе водных растворов щелочей [202, 203] и щелочного метанола [17]. При исследовании импульсного радиолиза гексаметилфосфортриамида, содержащего NaCl, KCl или NaBr, в работе [204] была зафиксирована полоса с максимумом при ~800 нм, отнесенная к частице [$(e_s^-)_2$, Na^+].

Ионные пáры анион-радикалов ароматических веществ с ионами Na^+ в тетрагидрофуране исследовали методом импульсного радиолиза авторы работы [205]. Было найдено, что эти частицы возникают при избытке ионов Na^+. В цитируемой работе ионные пáры были изучены для дифенила и нафталина. Обнаружено, что пары ($A^{\cdot-}$, Na^+) характеризуются более низкой реакционной способностью по сравнению с соответствующими анион-радикалами. Необычной оказалась зависимость констант скорости реакций ($A^{\cdot-}$, Na^+) от температуры. Например, было показано, что константы скорости реакций пары ([дифенил]$^{\cdot-}$, Na^+) с *н*-C_4H_9I одинаковы при 60 и —65 °С. Этот эффект обусловлен существованием рассматриваемых ионных пар в различных формах. Для сравнительно низких температур более характерны ионные пáры, разделенные молекулами растворителя, тогда как для сравнительно высоких температур — контактные ионные пáры. Первые, очевидно, более реакционноспособны, чем вторые.

4.7. АРОМАТИЧЕСКИЕ КАРБАНИОНЫ И КАРБОКАТИОНЫ

В органической химии важную роль в качестве промежуточных продуктов многих реакций играют карбанионы и карбокатионы. Карбанионы для исследования получают, как правило, восстановлением металлорганических соединений щелочными металлами. В этом случае они присутствуют в растворе в виде ионных пар типа (R^-, M^+). Временнóе разрешение обычных физико-химических методов (например, струевых) при изучении их реакционной спо-

собности и других свойств ограничивается миллисекундами. Применение импульсного радиолиза в этой области является уникальным, поскольку с его помощью можно генерировать и исследовать самые реакционноспособные свободные карбанионы.

В 1974 г. было показано [191], что метод импульсного радиолиза может быть с успехом применен для получения бензильного карбаниона $C_6H_5CH_2^-$ из дибензилртути в тетрагидрофуране и последующего исследования его свойств. Было найдено, что он возникает в результате реакции

$$e_s^- + (C_6H_5CH_2)_2Hg \longrightarrow C_6H_5CH_2^- + C_6H_5CH_2Hg \quad (10)$$

С помощью этого метода были изучены также свойства ионной пары ($C_6H_5CH_2^-$, Na^+) [191, 206]. Кроме того, рассматриваемый метод использовался для генерации $C_6F_5CH_2^-$ и n-$CF_3C_6H_4CH_2^-$ соответственно из $(C_6F_5CH_2)_2Hg$ и $(n\text{-}CF_3C_6H_4CH_2)_2Hg$ [207, 208], а также карбанионов из оловоорганических соединений в тетрагидрофуране [209, 210].

Измеренные методом импульсного радиолиза характеристики оптических спектров поглощения карбанионов и их ионных пар сведены в табл. 4.2. Этим методом исследована также реакционная способность указанных частиц.

В отсутствие добавок карбанионы исчезают в результате реакции с положительным ионом растворителя, возникшим при радиолизе, или с микропримесями, присутствующими в растворе. Было найдено, [207, 208], что в случае бензильного карбаниона и его фторпроизводных введение атомов фтора в бензольное кольцо вызывает увеличение периода полупревращения $t_{1/2}$ карбаниона. Это находится в согласии с теоретическими основами органической химии. Во-первых, атом фтора обладает отрицательным индукционным эффектом. Во-вторых, $t_{1/2}$ возрастает при уменьшении величин рK_a соответствующих CH-кислот (т. е., например, $C_6H_5CH_3$ в случае $C_6H_5CH_2^-$). Очевидно, чем меньше рK_a, тем стабильнее карбанион.

Карбанионы быстро взаимодействуют с протонсодержащими соединениями (водой, спиртами и т. п.) по реакции

$$R^- + R'OH \longrightarrow RH + R'O^- \quad (11)$$

На основе опубликованных в литературе значений констант скорости протонирования карбанионов [189, 191, 208, 216] можно сделать следующие выводы. Во-первых, скорость передачи протона от воды и спиртов даже для бензильного карбаниона много меньше диффузионного предела. Во-вторых, скорость передачи протона от спиртов коррелирует с их кислотно-основными свойствами: константа скорости тем больше, чем выше кислотность спирта. В-третьих, $C_6H_5CH_2^-$ взаимодействует с водой медленнее, чем с метанолом, тогда как для $C_6F_5CH_2^-$ наблюдается обратная картина.

В присутствии ионов щелочных металлов (например, Na^+) возникают ионные пáры типа (R^-, Na^+). В зависимости от концентрации M^+ их образование происходит в результате реакций (12), (13) или (10), (14):

$$e_s^- + M^+ \longrightarrow (e_s^-, M^+) \quad (12)$$

$$(e_s^-, M^+) + (C_6H_5CH_2)_2Hg \longrightarrow (C_6H_5CH_2^-, M^+) + C_6H_5CH_2Hg \quad (13)$$

$$M^+ + C_6H_5CH_2^- \longrightarrow (C_6H_5CH_2^-, M^+) \quad (14)$$

Методом импульсного радиолиза ионные пáры были получены для $C_6H_5CH_2^-$ [с Na^+, Li^+ и $N(C_4H_9)_4^+$] [213, 228], для n-$CF_3C_6H_4CH_2^-$, $C_6F_5CH_2^-$, $(C_6H_5)_3C^-$ и 9-метилфлуоренильного аниона (с Na^+) в тетрагидрофуране [207—210]. Ионные пáры (n-$CF_3C_6H_4CH_2^-$, Na^+) и ($C_6F_5CH_2^-$, Na^+) существенно стабильнее соответствующих свободных карбанионов. Согласно [208], периоды полупревращения (n-$CF_3C_6H_4CH_2^-$, Na^+) и ($C_6F_5CH_2^-$, Na^+) в тетрагидрофуране примерно на порядок больше периодов полупревращения свободных карбанионов. Приблизительно такое же понижение реакционной способности при переходе от свободного карбаниона к ионной паре наблюдается в реакциях $C_6F_5CH_2^-$ и ($C_6F_5CH_2^-$, Na^+) с водой. Однако в случае бензильного аниона и его ионных пар [191, 206] имеет место обратный эффект. Здесь ионные пáры более реакционноспособны, чем свободный карбанион.

Среди исследованных ионных пар наиболее реакционноспособна натриевая пара, затем следует тетрабутиламмониевая и, наконец, литиевая. Влияние природы катиона объяснено [216] различной силой связи между карбанионом и ионом металла. Наименее прочно связана пара ($C_6H_5CH_2^-$, Na^+), что подтверждается наименьшим сдвигом $\lambda_{макс}$ при переходе от $C_6H_5CH_2^-$ к ($C_6H_5CH_2^-$, Na^+) по сравнению со сдвигом в случае других указанных ионных пар.

Более высокая реакционная способность ($C_6H_5CH_2^-$, M^+) по отношению к донорам протонов сравнительно с $C_6H_5CH_2^-$ интерпретирована следующим образом [191, 216]. Естественно, что ион M^+ принимает участие в реакции протонирования. Очевидно, наряду с передачей протона происходит передача M^+ от карбаниона к алкоксильному иону

$$(C_6H_5CH_2^-, M^+) + ROH \longrightarrow C_6H_5CH_3 + (RO^-, M^+) \quad (15)$$

Направление этой передачи — от иона с сильно делокализованным отрицательным зарядом к алкоксильному или гидроксильному иону с локализованным зарядом. В результате кулоновского взаимодействия между M^+ и отрицательным зарядом, частично локализованным в переходном состоянии на атоме кислорода, от которого передается протон, имеет место стабилизация этого состояния. Последнее приводит к снижению активационного барьера по сравнению с реакцией свободного карбаниона. Пониженная реакционная способность ионных пар фторпроизводных бензильного карбаниона, обнаруженная в работе [208], может быть связана со значи-

*Таблица 4.2. Характеристики оптических спектров поглощения карбанионов, их ионных пар и карбокатионов в растворе**

Частица	Исходное вещество	Растворитель	$\lambda_{макс}$, нм	$\varepsilon_{макс}$, л/(моль·см)	Литература
$C_6H_5CH_2^-$	$(C_6H_5CH_2)_2Hg$	ТГФ	362	$8,3\cdot10^3$	[191]
$(C_6H_5CH_2^-, Na^+)$	$(C_6H_5CH_2)_2Hg$	»	355	$1,2\cdot10^4$	[206]
$[C_6H_5CH_2^-, N(C_4H_9)_4^+]$	$(C_6H_5CH_2)_2Hg$	»	342	—	[206]
$(C_6H_5CH_2^-, Li^+)$	$(C_6H_5CH_2)_2Hg$	»	330	—	[206]
$n\text{-}CF_3C_6H_4CH_2^-$	$(n\text{-}CF_3C_6H_4CH_2)_2Hg$	»	360	—	[207, 208]
$(n\text{-}CF_3C_6H_4CH_2^-, Na^+)$	$(n\text{-}CF_3C_6H_4CH_2)_2Hg$	»	355	—	[207, 208]
$C_6F_5CH_2^-$	$(C_6F_5CH_2)_2Hg$	»	350	—	[207, 208]
$(C_6F_5CH_2^-, Na^+)$	$(C_6F_5CH_2)_2Hg$	»	345	—	[207, 208]
$(C_6H_5)_3C^-$	$(C_6H_5)_3CSn(CH_3)_3$	»	500—505	—	[209, 210]
$[(C_6H_5)_3C^-, Na^+]$	$(C_6H_5)_3CSn(CH_3)_3$	»	480	—	[209, 210]
(структура) H_3C	(структура) H_3C $Sn(CH_3)_3$	»	385—390, 480—485, 520, 550—560	—	[209, 210]
$C_6H_5CH_2^+$	$(C_6H_5CH_2)_2Hg$	ДХЭ	363	$1,6\cdot10^4$	[211—213]
	$(C_6H_5CH_2)_2S$				
	$C_6H_5CH_2Br$				
	или $C_6H_5CH_2SCH_3$				
$(C_6H_5)_2CH^+$	$(C_6H_5)_2CHBr$	ДХЭ	454	$3,8\cdot10^4$	[212, 213]
$(C_6H_5)_3C^+$	$(C_6H_5)_3CCl$	»	415, 439	$4,07\cdot10^4$	[212, 213]
	или				
	$(C_6H_5)_3COH$				
	$(C_6H_5)_3COH$	ТМП	~410, 440	—	[214]
	$(C_6H_5)_3CCl$	»	~410, 440	—	[215]
	$(C_6H_5)_3CCl$	Сероуглерод	~415, 450	—	[215]
	$(C_6H_5)_3CCl$	Тетрахлорид углерода	410, 440	—	[215]

* ТГФ — тетрагидрофуран; ДХЭ — 1,2-дихлорэтан; ТМП — 2,2,4-триметилпентан.

тельно большей степенью делокализации отрицательного заряда в переходном состоянии и обусловленной этим существенно меньшей стабилизацией за счет кулоновского взаимодействия.

Нитроформ-анион $C(NO_2)_3^-$, легко получающийся при облучении растворов тетранитрометана в результате реакций с e_s^-, H, $\cdot CH_2OH$, $\cdot CH(CH_3)OH$ и др., является карбанионом. Вследствие значительной делокализации заряда этот анион сравнительно стабилен. Методом импульсного радиолиза подробно исследовано кислотно-основное равновесие $C(NO_2)_3^-$ в различных растворителях [217]:

$$C(NO_2)_3H \rightleftharpoons C(NO_2)_3^- + H^+ \quad (16)$$

Найдено, что константа равновесия уменьшается при снижении диэлектрической проницаемости растворителя; K изменяется от 0,63 для воды до $2{,}5 \cdot 10^{-7}$ моль/л для *трет*-бутанола. Константа скорости нейтрализации $C(NO_2)_3^-$ сильно зависит от природы растворителя, увеличиваясь от $3{,}4 \cdot 10^4$ до $5{,}0 \cdot 10^9$ л/(моль·с) при переходе от воды к *трет*-бутанолу. Однако на скорость диссоциации $C(NO_2)_3H$ природа растворителя влияет незначительно. Согласно [217], $C(NO_2)_3^-$ нейтрализуется также путем взаимодействия с растворителем. Скорость этого процесса мало зависит от природы растворителя [для спиртов константа скорости лежит в пределах 10^2—10^3 л/(моль·с)].

С помощью импульсного радиолиза получены многие интересные данные и о свойствах свободных карбокатионов в растворе. Впервые возникновение карбокатионов при импульсном радиолизе растворов ароматических веществ в органических растворителях наблюдалось авторами работ [214, 215]. Они, облучая электронными импульсами растворы трифенилметилкарбинола и трифенилметилхлорида в циклогексане, сероуглероде, 2,2,4-триметилпентане и тетрахлориде углерода, обнаружили возникновение радикалов $(C_6H_5)_3C\cdot$ ($\lambda_{макс}$ при ~330 и ~510 нм) и карбокатионов $(C_6H_5)_3C^+$ ($\lambda_{макс}$ при ~410 и ~440 нм). Было предположено, что карбокатионы появляются за счет реакции ароматического соединения с «дыркой» растворителя.

Согласно [218], образование карбокатионов имеет две стадии. Первая стадия быстрая (она завершается за время действия импульса длительностью 40—80 нс); вторая — более медленная, причем она подчиняется закону псевдопервого порядка для всех использованных концентраций ароматических соединений.

Позднее [213] было обнаружено, что указанные стадии представляют собой реакции ароматического соединения с двумя различными катионами растворителя. В 1,2-дихлорэтане один из них — катион-радикал $ClCH_2CH_2Cl^{+\cdot}$, другой — карбокатион $ClCH_2 \cdot CH_2^+$.

Детальное исследование карбокатионов $C_6H_5CH_2^+$, $(C_6H_5)_2CH^+$ и $(C_6H_5)_3C^+$ в 1,2-дихлорэтане с помощью метода импульсного радиолиза было выполнено в работах [211—213, 218]. В качестве растворителя был выбран 1,2-дихлорэтан. Вторичные электроны, возникшие при ионизации растворителя, после термализации взаимодействуют с ним, образуя Cl^-. Тем самым для материнского положительного иона растворителя (обозначим его $RCl^{+\cdot}$) создается возможность обмена положительным зарядом с подходящими растворенными веществами. Последними были дибензилртуть, бензилбромид, трифенилметилхлорид, бромдифенилметан и т. п.

В работах [211, 212] карбокатионы $(C_6H_5)_3C^+$ и $(C_6H_5)_2CH^+$ были получены при действии электронных импульсов соответственно на растворы трифенилметилхлорида (или трифенилметилкарбинола) и бромдифенилметана в 1,2-дихлорэтане. Карбокатион $C_6H_5CH_2^+$, как было найдено [211], образуется при облучении растворов дибензилртути, дибензилсульфида, метилбензилсульфида или бензилбромида в 1,2-дихлорэтане. Отметим, что кислород, введенный в раствор, не оказывает какого-либо влияния на интенсивность полосы $C_6H_5CH_2^+$ (а также полос других карбокатионов). В этом состоит существенное отличие карбокатионов от карбанионов, которые высоко реакционноспособны по отношению к O_2.

Карбокатионы в 1,2-дихлорэтане образуются вместе с ионами Cl^-. Поэтому время жизни карбокатионов определяется скоростью реакции A^+ с Cl^-. Эта реакция, а также реакции с другими галогенид-ионами быстрые. Найдены константы скорости реакций с аммиаком, третичными аминами, триэтилфосфином и триэтиларсином [212, 218], например

$$C_6H_5CH_2^+ + (C_2H_5)_3N \longrightarrow C_6H_5CH_2(C_2H_5)_3N^+ \quad (17)$$

Интересное явление было обнаружено при исследовании реакционной способности карбокатионов относительно воды и спиртов в 1,2-дихлорэтане [212, 218]. Очевидно, эти вещества взаимодействуют следующим путем:

$$C_6H_5CH_2^+ + ROH \longrightarrow C_6H_5CH_2O(H)R^+ \longrightarrow C_6H_5CH_2OR + H^+ \quad (18)$$

Константа скорости реакции типа (18) зависит от концентрации воды или спирта. Было предположено, что это обусловлено существованием указанных веществ в 1,2-дихлорэтане как в мономерной форме H_2O и ROH, так и в димерной форме $(H_2O)_2$ и $(ROH)_2$. Было найдено, что димеры более реакционноспособны относительно карбокатионов. Рассматриваемый эффект объяснен [212, 216, 218] образованием H_3O^+ или ROH_2^+ в реакциях с димерами, что более энергетически выгодно по сравнению с возникновением H^+ в реакциях с мономерами.

*

* *

Проведенное обсуждение результатов применения импульсного радиолиза в органической химии является сравнительно кратким. В обзоре не рассмотрены, например, полученные методом импульс-

ного радиолиза данные о возбужденных молекулах в органических жидкостях и о короткоживущих частицах в биологически важных системах. Читатель сможет ознакомиться с этими вопросами, прочитав работы [13, 219, 220]. Первая из них посвящена биологически важным системам, остальные две — возбужденным молекулам.

Тем не менее, даже такое сжатое обсуждение показывает большие возможности импульсного радиолиза в решении разнообразных проблем органической химии, связанных с короткоживущими высоко реакционноспособными частицами и быстрыми процессами. Естественно, эти возможности еще далеко не исчерпаны. Перечислим некоторые нерешенные проблемы и перспективные, на наш взгляд, направления дальнейших исследований в этой области.

В разд. 4.2 отмечалось, что литературные данные о радиационно-химических выходах $G(e^-)$ противоречивы. Точные значения выходов e_s^- требуются, например, для расчета ряда параметров короткоживущих продуктов реакций этих частиц. Например, они необходимы для нахождения молярных коэффициентов экстинкции указанных продуктов, а коэффициенты экстинкции, в свою очередь,— для определения абсолютных констант скорости рекомбинации продуктов. Очевидно, что отмеченное несовпадение результатов можно устранить путем исследования радиолиза с использованием широкого набора акцепторов электронов.

К настоящему времени методом импульсного радиолиза измерено несколько тысяч абсолютных констант скорости реакций e_{aq}^-, H, •OH и O^- в водных растворах [221—225], e_s^- в органических растворителях и т. д. Однако сравнительно мало изучена реакционная способность $HO_2^{\bullet}$ и O_2^- по отношению к органическим соединениям. Знание же абсолютных констант скорости реакций гидропероксидных радикалов представляет интерес, например, для биохимии, поскольку O_2^- участвует в различных процессах, протекающих в живых системах. Этот пробел может быть устранен с помощью импульсного радиолиза. Другое перспективное направление — применение импульсного радиолиза для исследования реакционной способности синглетного кислорода, играющего важную роль в фотохимии многих органических систем.

В некоторых случаях импульсный радиолиз использовался непосредственно для выяснения механизма органических реакций. Примером может быть восстановление ароматических нитросоединений, механизм которого был изучен в работе [226]. Расширение подобных исследований должно дать новые результаты, представляющие значительный интерес для органической химии. Для этой области химии весьма перспективно дальнейшее применение импульсного радиолиза с целью исследования карбанионов и карбокатионов в растворе.

Рассматриваемый метод начали применять для изучения реакционной способности органических веществ относительно стабильных продуктов радиолиза. Например, в работе [227] предложен способ определения абсолютных констант скорости реакций ионов водорода в водных растворах. Способ основан на изучении конкуренции реакций ионов водорода с OH^- и исследуемым веществом. Этим способом измерены константы скорости взаимодействия H_3O^+ с рядом красителей — pH-индикаторов [227, 228]. Очевидно, расширение подобных исследований будет способствовать изучению кинетики быстрых процессов передачи протона в растворе.

Импульсный радиолиз в последние годы широко используется для синтеза и изучения ионов металлов в необычных состояниях окисления. Однако соответствующие исследования проводятся преимущественно с водными растворами. Перенесение этих исследований на органические растворители должно дать новую информацию, поскольку эти среды более благоприятны, например, для протекания восстановительных реакций между ионами металлов и e_s^-. В этом направлении уже получены первые интересные результаты. Например, в работе [229] методом импульсного радиолиза изучены промежуточные продукты восстановления ряда комплексных соединений кобальта и родия сольватированными электронами в метаноле.

4.8. ЛИТЕРАТУРА

1. **Пикаев А. К.** Импульсный радиолиз воды и водных растворов. М., Наука, 1963. 260 с.
2. **Matheson M. S., Dorfman L. M.** Pulse Radiolysis. Cambridge (USA), M. I. T. Press, 1969. 202 p.
3. Импульсный радиолиз и его применение. Пикаев А. К., Кабакчи С. А., Макаров И. Е. и др./Под ред. А. К. Пикаева. М., Атомиздат, 1980. 280 с.
4. **McCarthy R. L., McLachlan A.** — Trans. Faraday Soc., 1960, v. 56, p. 1187.
5. **Matheson M. S., Dorfman L. M.** — J. Chem. Phys., 1960, v. 32, p. 1870.
6. **Keene J. P.** — Nature, 1960, v. 188, p. 843.
7. **Пикаев А. К.** Сольватированный электрон в радиационной химии. М., Наука, 1969. 457 с.
8. **Харт Э., Анбар А. К.** Гидратированный электрон. Пер. с англ./ /Под ред. А. К. Пикаева. М., Атомиздат, 1973. 280 с.
9. **Пикаев А. К.** — Вестник АН СССР, 1977, № 1, с. 54.
10. **Anbar M.** — Adv. Phys. Org. Chem., 1969, v. 7, p. 115.
11. **Fendler E. J., Fendler J. H.** — Progr. Phys. Org. Chem., 1970, v. 7, p. 229.
12. **Neta P.** — Chem. Rev., 1972, v. 72, p. 533.
13. **Adams G. E.** — In: Advances in Radiation Chemistry/Ed. M. Burton and J. L. Magee. New York, Wiley, 1972, v. 3, p. 125.
14. **Neta P.** — Adv. Phys. Org. Chem., 1976, v. 12, p. 223.
15. **Hentz R. R., Kenney-Wallace G. A.** — J. Phys. Chem., 1974, v. 74, p. 514.
16. **Johnson G. W., Salmon G. A.** — Can. J. Chem., 1977, v. 55, p. 2030.
17. **Pikaev A. K., Zhestkova T. P., Sibirskaya G. K.** — J. Phys. Chem., 1972, v. 76, p. 3765.
18. **Пикаев А. К. и др.** — ДАН СССР, 1971, т. 200, с. 383.
19. **Kajiwara T., Thomas J. K.** — J. Phys. Chem., 1972, v. 76, p. 1700.
20. **Gavlas J. F., Jou F. Y., Dorfman L. M.** — J. Phys. Chem., 1974, v. 78, p. 2631.
21. **Jou F. Y., Dorfman L. M.** — J. Chem. Phys., 1973, v. 58, p. 4715.
22. **Fletcher J. W., Seddon W. A.** — J. Phys. Chem., 1975, v. 79, p. 3055.
23. **Baxendale J. H., Bell C., Wardman P.** — J. C. S. Faraday I,

1973, v. 69, p. 776.
24. **Sauer M. C., Arai S., Dorfman L. M.** — J. Chem. Phys., 1965, v. 42, p. 708.
25. **Freeman G. R.** — J. Phys. Chem., 1973, v. 77, p. 7.
26. **Kestner N. R., Logan J.** — J. Phys. Chem., 1975, v. 79, p. 2815.
27. **Kestner N. R.** — Can. J. Chem., 1977, v. 55, p. 1937.
28. **De Backer M., Leilieur J.-P., Lepoutre G.** — J. Phys. Chem., 1978, v. 82, p. 2701.
29. **Baxendale J. H., Wardman P.** — J. C. S. Faraday I, 1973, v. 69, p. 584.
30. **Gilles L., Bono M. R., Schmidt M.** — Can. J. Chem., 1977, v. 55, p. 2003.
31. **Hunt J. W., Chase W. J.** — Can. J. Chem., 1977, v. 55, p. 2080.
32. **Kenney-Wallace G. A., Jonah C. D.** — Chem. Phys. Letters, 1976, v. 39, p. 596.
33. **Kenney-Wallace G. A.** — Can. J. Chem., 1977, v. 55, p. 2009.
34. **Hall G. E., Kenney-Wallace G. A.** — Chem. Phys., 1978, v. 32, p. 313.
35. **Hummel A.** — In: Advances in Radiation Chemistry/Ed. M. Burton and J. L. Magee. New York, Wiley-Interscience, 1974, v. 4, p. 1.
36. **Hummel A., Schmidt W. F.** — Radiat. Res. Rev., 1974, v. 5, p. 199.
37. **Schmidt W. F.** — Can. J. Chem., 1977, v. 55, p. 2197.
38. **Пикаев А. К., Сибирская Г. К., Кабакчи С. А.** — ДАН СССР, 1971, т. 198, с. 1374.
39. **Barat F. e. a.** — J. Phys. Chem., 1973, v. 77, p. 1711.
40. **Bolton G. L., Freeman G. R.** — J. Am. Chem. Soc., 1976, v. 98, p. 6825.
41. **Razem D., Hamill W. H.** — J. Phys. Chem., 1977, v. 81, p. 1625; 1978, v. 82, p. 1347; 1978, v. 82, p. 1460.
42. **Schwarz H. A., Gill P. S.** — J. Phys. Chem., 1977, v. 81, p. 22.
43. **Milosavljievic B. H., Mičić O. I.** — J. Phys. Chem., 1978, v. 82, p. 1359.
44. **Pikaev A. K., Ershov B. G., Makarov I. E.** — J. Phys. Chem., 1975, v. 79, p. 3025.
45. **Allen A. O., Gangwer T. E., Holroyd R. A.** — J. Phys. Chem., 1975, v. 79, p. 25.
46. **Balakin A. A. e. a.** — Can. J. Chem., 1977, v. 55, p. 2156.
47. **Пикаев А. К. и др.** — Хим. выс. энергий, 1980 (в печати).
48. **Карташева Л. И. и др.** — ДАН СССР, 1961, т. 136, с. 143.
49. **O'Neill P., Steenken S.** — Ber. Bunsenges. phys. Chem., 1977, Bd. 81, S. 550.
50. **O'Neill P. e. a.** — Radiat. Phys. Chem., 1978, v. 12, p. 13.
51. **Sehested K. e. a.** — J. Phys. Chem., 1975, v. 79, p. 310.
52. **Asmus K.-D. e. a.** — Ber. Bunsenges. phys. Chem., 1966, Bd. 70, S. 869.
53. **Swallow A. J.** — Adv. Chem. Ser., 1968, v. 82, p. 499.
54 **Brede O., Helmstreit W., Mehnert R.** — J. prakt. Chem., 1974, v. 316, p. 402.
55. **Neta P., Hoffman M. Z., Simic M.** — J. Phys. Chem., 1972, v. 76, p. 847.
56. **Simic M., Neta P., Hayon M.** — J. Phys. Chem., 1973, v. 77, p. 2662.
57. **Christensen H. C., Sehested K., Hart E. J.** — J. Phys. Chem., 1973, v. 77, p. 983.
58. **Карташева Л. И., Виноградова Н. С., Пикаев А. К.** — Хим. выс. энергий, 1980, т. 14, с. 14.
59. **Neta P., Schuler R. H.** — J. Phys. Chem., 1975, v. 79, p. 1.
60. **Neta P., Schuler R. H.** — J. Am. Chem. Soc., 1975, v. 97, p. 912.
61. **Robinson E. A., Schulte-Frohlinde D.** — J. C. S. Faraday I, 1973, v. 69, p. 707.
62. **O'Neill P., Steenken S., Schulte-Frohlinde D.** — J. Phys. Chem., 1975, v. 79, p. 2773.
63. **Steenken S., O'Neill P., Schulte-Frohlinde D.** — J. Phys. Chem., 1977, v. 81, p. 26.
64. **Zemel H., Fessenden R. W.** — J. Phys. Chem., 1975, v. 79, p. 1419.
65. **Chawla O. P., Fessenden R. W.** — J. Phys. Chem., 1975, v. 79, p. 2693.
66. **Neta P. e. a.** — J. Am. Chem. Soc., 1977, v. 99, p. 163.
67. **Sehested K., Hart E. J.** — J. Phys. Chem., 1977, v. 81, p. 1363.
68. **Zemel H., Fessenden R. W.** — J. Phys. Chem., 1978, v. 82, p. 2670.

69. **Bansal K. M., Fessenden R. W.** — Radiat. Res., 1976, v. 67, p. 1.
70. **Eibenger H. e. a.** — J. Phys. Chem., 1978, v. 82, p. 749.
71. **Stevens G. C., Clarke R. M., Hart E. J.** — J. Phys. Chem., 1972, v. 76, p. 3863.
72. **Soylemez T., Schuler R. H.** — J. Phys. Chem., 1974, v. 78, p. 1052.
73. **Sauer M. C., Mani I.** — J. Phys. Chem., 1968, v. 72, p. 3856.
74. **Schuler R. H., Patterson L. K.** — Chem. Phys. Letters, 1974, v. 27, p. 369.
75. **Anderson R. F., Schulte-Frohlinde D.** — J. Phys. Chem., 1978, v. 82, p. 22.
76. **Simic M., Neta P., Hayon E.** — J. Phys. Chem., 1969, v. 73, p. 3794.
77. **Asmus K.-D. e. a.** — Ber. Bunsenges. phys. Chem., 1966, Bd. 70, S. 756.
78. **Laroff G. P., Fessenden R. W.** — J. Phys. Chem., 1973, v. 77, p. 1283.
79. **Зимина Г. М., Бах Н. А.** — Хим. выс. энергий, 1978, т. 12, с. 32.
80. **Bansal K. M. e. a.** — J. Phys. Chem., 1973, v. 77, p. 16.
81. **Buxton G. V., Sellers R. M.** — J. C. S. Faraday I, 1973, v. 69, p. 555.
82. **Fojtik A., Czapski G., Henglein A.** — J. Phys. Chem., 1970, v. 74, p. 3204.
83. **Neta P., Simic M., Hayon E.** — J. Phys. Chem., 1969, v. 73, p. 4207.
84. **Simic M., Neta P., Hayon E.** — J. Phys. Chem., 1969, v. 73, p. 4214.
85. **Getoff N. e. a.** — J. Phys. Chem., 1971, v. 75, p. 749.
86. **Simic M., Neta P., Hayon E.** — Int. J. Radiat. Phys. Chem., 1971, v. 3, p. 309.
87. **Getoff N., Schwörer F.** — Int. J. Radiat. Phys. Chem., 1971, v. 3, p. 429.
88. **Simic M., Hayon E.** — J. Phys. Chem., 1973, v. 77, p. 996.
89. **Hayon E. e. a.** — J. Am. Chem. Soc., 1970, v. 92, p. 3898.
90. **Hayon E., Simic M.** — Radiat. Res., 1972, v. 50, p. 464.
91. **Meissner G., Henglein A., Beck G.** — Z. Naturforsch, 1967, Bd. B22, S. 13.
92. **Bonifačić M. e. a.** — J. C. S. Perkin II, 1975, p. 657.
93. **Asmus K.-D., Banehman D., Bonifačić M.** — Faraday Disc. Chem. Soc., 1977, v. 63, p. 213.
94. **Möckel H., Bonifačić M., Asmus K.-D.** — J. Phys. Chem., 1974, v. 78, p. 282.
95. **Bonifačić M. e. a.** — J. Phys. Chem., 1975, v. 79, p. 1496.
96. **Neta P., Simic M., Hayon E.** — J. Phys. Chem., 1972, v. 76, p. 3507.
97. **Neta P., Simic M., Hayon E.** — J. Phys. Chem., 1970, v. 74, p. 2414.
98. **Michael B. D., Hart E. J.** — J. Phys. Chem., 1970, v. 74, p. 2878.
99. **Gordon S., Mulac W. A., Matheson M. S.** — J. Phys. Chem., 1977, v. 81, p. 104.
100. **Dorfman L. M., Taub I. A., Bühler R. E.** — J. Chem. Phys., 1962, v. 36, p. 3051.
101. **Land E. J., Ebert M.** — Trans. Faraday Soc., 1967, v. 63, p. 1181.
102. **Simic M., Hoffman M. Z.** — J. Phys. Chem., 1972, v. 76, p. 1398.
103. **Карташева Л. И. и др.** — Хим. выс. энергий, 1976, т. 10, с. 360.
104. **Карташева Л. И. и др.** — Хим. выс. энергий, 1977, т. 11, с. 334.
105. **Карташева Л. И. и др.** — Хим. выс. энергий, 1977, т. 11, с. 425.
106. **Zevos N., Sehested K.** — J. Phys. Chem., 1978, v. 82, p. 138.
107. **Saunders B. B., Kaufman P. C., Matheson M. S.** — J. Phys. Chem., 1978, v. 82, p. 142.
108. **Saunders B. B.** — J. Phys. Chem., 1978, v. 82, p. 151.
109. **Cercek B., Ebert M.** — Trans. Faraday Soc., 1967, v. 76, p. 1687.
110. **Nelson D. A., Hayon E.** — J. Phys. Chem., 1972, v. 76, p. 3200.
111. **Simic M.** — Int. J. Radiat. Phys. Chem., 1971, v. 3, p. 259.
112. **Getoff N., Schwörer F.** — Radiat. Res., 1970, v. 41, p. 1.
113. **Chutny B.** — Nature, 1967, v. 213, p. 593.
114. **Stockhausen K., Fojtik A., Henglein A.** — Ber. Bunsenges. phys. Chem., 1969, Bd. 73, S. 567.
115. **Stockhausen K., Fojtik A., Henglein A.** — Ber. Bunsenges. phys. Chem., 1970, Bd. 74, S. 34.
116. **Simic M., Hayon E.** — FEBS Letters, 1974, v. 44, p. 334.

117. **Rabani J., Klug-Roth D., Henglein A.** — J. Phys. Chem., 1974, v. 78, p. 2089.
118. **Ilan Y., Rabani J., Henglein A.** — J. Phys. Chem., 1976, v. 80, p. 1558.
119. **Adams G. E., Michael B. D., Willson R. L.** — Adv. Chem. Ser., 1968, v. 81, p. 289.
120. **Behar D., Samuni A., Fessenden R. W.** — J. Phys. Chem., 1973, v. 77, p. 2055.
121. **Buxton G. V., Sellers R. M., McCracken D. R.** — J. C. S. Faraday I, 1976, v. 72-, p. 1464.
122. **Kelm M. e. a.** — J. Phys. Chem., 1974, v. 78, p. 882.
123. **Cohen H., Meyerstein D.** — Chem. Commun., 1972, p. 320.
124. **Fujita S. e. a.** — Bull. Chem. Soc. Japan, 1975, v. 48, p. 3067.
125. **Cercek B., Kongshaug M.** — J. Phys. Chem., 1970, v. 74, p. 4319.
126. **Bhatia K., Schuler R. H.** — J. Phys. Chem., 1973, v. 77, p. 1356.
127. **Holcman J., Sehested K.** — J. Phys. Chem., 1976, v. 80, p. 1642.
128. **Von Sonntag C., Toms E.** — Z. Naturforsch., 1970, Bd. 225, S. 1405.
129. **Burchill C. E., Perron K. M.** — Can. J. Chem., 1971, v. 49, p. 2382.
130. **Pikaev A. K., Kartasheva L. I.** — Int. J. Radiat. Phys. Chem., 1975, v. 7, p. 395.
131. **Samuni A., Neta P.** — J. Phys. Chem., 1973, v. 77, p. 2425.
132. **Steenken S.** — J. C. S. Chem. Commun., 1976, p. 352.
133. **Steenken S.** — J. Phys. Chem., 1979, v. 83, p. 595.
134. **Adams G. E., Michael B. D.** — Trans. Faraday Soc., 1967, v. 63, p. 1171.
135. **Chrysochoos J.** — Radiat. Res., 1968, v. 33, p. 465.
136. **O'Neill P., Schulte-Frohlinde D.** — Faraday Disc. Chem. Soc., 1977, v. 63, p. 141.
137. **Köster R., Asmus K.-D.**, J. Phys. Chem., 1973, v. 77, p. 749.
138. **Köster R., Asmus K.-D.** — In: Proc. III Tihany Symposium on Radiation Chemistry, Budapest, Akademiai Kiado, 1972, v. 2, p. 1095.
139. **Köster R., Asmus K.-D.** — Z. Naturforsch., 1971, Bd. B26, S. 1108.
140. **Schuler M. A. e. a.** — J. Phys. Chem., 1974, v. 78, p. 1063.
141. **Pikaev A. K. e. a.** — Radiat. Phys. Chem., 1978, v. 12, p. 1.
142. **Van der Linde H. J.** — Radiat. Phys. Chem., 1977, v. 10, p. 199.
143. **Lilie J.** — Z. Naturforsch., 1971, Bd. B26, S. 197.
144. **Neta P.** — Radiat. Res., 1972, v. 49, p. 1.
145. **Schuler R. H. e. a.** — J. Phys. Chem., 1973, v. 77, p. 456.
146. **Nenadović M. T., Mićić O. I.** — Radiat. Phys. Chem., 1978, v. 12, p. 85.
147. **Lilie J. e. a.** — J. Phys. Chem., 1972, v. 76, p. 2517.
148. **Behar D., Fessenden R. W.** — J. Phys. Chem., 1972, v. 76, p. 1710.
149. **Studier M. H., Hart E. J.** — J. Am. Chem. Soc., 1969, v. 91, p. 4068.
150. **Hayon E., Simic M.** — Accounts Chem. Res., 1974, v. 7, p. 114.
151. **Hayon E., Simic M.** — Radiat. Res., 1972, v. 50, p. 468.
152. **Rao P. S., Hayon E.** — J. Am. Chem. Soc., 1974, v. 96, p. 1287.
153. **Meisel D., Neta P.** — J. Phys. Chem., 1975, v. 79, p. 2459.
154. **Rao P. S., Hayon E.** — J. Am. Chem. Soc., 1975, v. 97, p. 2989.
155. **Meisel D., Neta P.** — J. Am. Chem., Soc., 1975, v. 97, p. 5198.
156. **Meisel D., Czapski G.** — J. Phys. Chem., 1975, v. 79, p. 1503.
157. **Sjoberg Z. e. a.** — Raional. Radiochem. Lett., 1977, v. 29, p. 19.
158. **Wardman P. S., Clarke E. D.** — J. C. S. Faraday I, 1976, v. 72, p. 1377.
159. **Rao P. S., Hayon E.** — J. Phys. Chem., 1975, v. 79, p. 865.
160. **Neta P., Simic M., Hoffman M. Z.** — J. Phys. Chem., 1976, v. 80, p. 2018.
161. **Adams G. E. e. a.** — Radiat. Res., 1977, v. 77, p. 9.
162. **Худяков И. В., Кузьмин В. А.** — Усп. хим., 1978, т. 48, с. 39.
163. **Пикаев А. К. и др.** — Хим. выс. энергий, 1980 (в печати).
164. **Arai S., Tagawa S., Imamura M.** — J. Phys. Chem., 1974, v. 78, p. 519.
165. **Johnson D. W., Salmon G. A.** — J. C. S. Faraday I, 1977, v. 73, p. 256.

166. **Johnson D. W., Salmon G. A.** — J. C. S. Faraday I, 1979, v. 75, p. 446.
167. **Jalali-Behzad A., Salmon G. A.** — In: The 6th Intern. Congress on Radiation Research. Abstracts of Papers, Tokyo, 1979, p. 54.
168. **Johnson D. W., Salmon G. A.** — J. C. S. Faraday I, 1978, v. 74, p. 964.
169. **Bell I. P., Rodgers M. A. J., Burrows H. D.** — J. C. S. Faraday I, 1977, v. 73, p. 315.
170. **Крюков А. Ю. и др.** — Изв. АН СССР. Сер. хим., 1978, с. 323.
171. **Крюков А. Ю. и др.** — Изв. АН СССР. Сер. хим., 1978, с. 1916.
172. **Ванников А. В., Крюков А. Ю.** — Хим. выс. энергий, 1978, т. 12, с. 334.
173. **Крюков А. Ю., Ванников А. В.** — Хим. выс. энергий, 1978, т. 12, с. 502.
174. **Чудаков В. М. и др.** — Хим. выс. энергий, 1980 (в печати).
175. **Hoshino M., Arai S., Imamura M.** — J. Phys. Chem., 1974, v. 78, p. 1473.
176. **Dorfman L. M.** — Accounts Chem. Res., 1970, v. 3, p. 224.
177. **Brandon J. R., Dorfman L. M.** — J. Chem. Phys., 1970, v. 53, p. 3849.
178. **Brede O., Helmstreit W., Mehnert R.** — Z. Phys. Chem., 1975, v. 256, p. 505.
179. **Zador E., Warman J. M., Hummel A.** — J. C. S. Faraday I, 1976, v. 72, p. 1368.
180. **Mehnert R. e. a.** — Radiochem. Radioanal. Lett., 1977, v. 30, p. 389.
181. **Kira A., Arai S., Imamura M.** — J. Phys. Chem., 1972, v. 76, p. 1119.
182. **Bühler R. E.** — Radiat. Res. Rev., 1972, v. 4, p. 233.
183. **Ebert M. e. a.** — Proc. Roy. Soc., 1965, v. A287, p. 1.
184. **Capellos C., Swallow A. J.** — J. Phys. Chem., 1969, v. 73, p. 1077.
185. **Brühlmann U. e. a.** — Chem. Phys. Lett., 1977, v. 21, p. 412.
186. **Büchler H., Bühler R. E.** — In: Proc. IV Tihany Symposium on Radiation Chemistry. Budapest, Akademiai Kiado, 1977, p. 809.
187. **Бах Н. А. и др.** — Int. J. Radiat. Chem., 1972, v. 4, p. 121.
188. **Cooper T. K. e. a.** — Can. J. Chem., 1973, v. 51, p. 2195.
189. **Asmus K.-D., Gillis H. A., Teather G. G.** — J. Phys. Chem., 1978, v. 82, p. 2677.
190. **Bockrath B., Dorfman L. M.** — J. Phys. Chem., 1973, v. 77, p. 1002.
191. **Bockrath B., Dorfman L. M.** — J. Am. Chem. Soc., 1974, v. 96, p. 5708.
192. **Bockrath B., Dorfman L. M.** — J. Phys. Chem., 1975, v. 79, p. 1509.
193. **Bockrath B., Gavlas J. F., Dorfman L. M.** — J. Phys. Chem., 1975, v. 79, p. 3064.
194. **Salmon G. A., Seddon W. A.** — Chem. Phys. Lett., 1974, v. 24, p. 366.
195. **Salmon G. A., Seddon W. A., Fletcher J. W.** — Can. J. Chem., 1974, v. 52, p. 3259.
196. **Fletcher J. W. e. a.** — Can. J. Chem., 1975, v. 53, p. 3571.
197. **Fletcher J. W., Seddon W. A.** — J. Phys. Chem., 1975, v. 79, p. 3055.
198. **Fletcher J. W., Seddon W. A., Sopchyshyn F. C.** — Can. J. Chem., 1973, v. 51, p. 2975.
199. **Seddon W. A. e. a.** — Can. J. Chem., 1974, v. 52, p. 3269.
200. **Dye J. L. e. a.** — J. Am. Chem. Soc., 1974, v. 96, p. 608.
201. **Tehan F. J., Barnett B. L., Dye J. L.** — J. Am. Chem. Soc., 1974, v. 96, p. 7203.
202. **Кабакчи С. А.** — Хим. выс. энергий, 1971, т. 5, с. 180.
203. **Кабакчи С. А., Шубин В. Н.** — Int. J. Radiat. Phys. Chem., 1972, v. 4, p. 1.
204. **Mal'tsev E. I., Vannikov A. V., Bach N. A.** — Radiat. Eff., 1971, v. 11, p. 79.
205. **Bockrath B., Dorfman L. M.** — J. Phys. Chem., 1973, v. 77, p. 2618.
206. **Bockrath B., Dorfman L. M.** — J. Am. Chem. Soc., 1975, v. 97, p. 3307.
207. **Белецкая И. П., Артамкина Г. А., Пикаев А. К.** — Изв. АН СССР. Сер. хим., 1976, с. 2406.
208. **Пикаев А. К., Артамкина Г. А., Белецкая И. П.** — ДАН СССР, 1977, т. 232, с. 634.
209. **Пикаев А. К., Артамкина Г. А., Белецкая И. П.** — Изв. АН СССР. Сер. хим., 1977, с. 2171.

210. **Семенова Г. В., Артамкина Г. А., Белецкая И. П. и др.** — В кн.: Симпозиум по радиационной химии (Тбилиси, 13—15 ноября 1978 г.). Тезисы докладов, Тбилиси, Мецниереба, 1978, с. 315.
211. **Jones R. L., Dorfman L. M.** — J. Am. Chem. Soc., 1974, v. 96, p. 5715.
212. **Sujdak R. J., Jones R. L., Dorfman L. M.** — J. Am. Chem. Soc., 1976, v. 98, p. 4875.
213. **Wang Y., Tria J. J., Dorfman L. M.** - J. Phys. Chem., 1979, v. 83, p. 1946.
214. **Capellos C., Allen A. O.** — Science, 1968, v. 160, p. 302.
215. **Capellos C., Allen A. O.** — J. Phys. Chem., 1969, v. 73, p. 3264.
216. **Dorfman L. M., Sujdak R. J., Bockrath B.** — Accounts Chem. Res., 1976, v. 9, p. 352.
217. **Chaudhri S. A., Asmus K.-D.** — J. C. S. Faraday I, 1972, v. 68, p. 385.
218. **Dorfman L. M. e. a.** Faraday Disc. Chem. Soc., 1977, v. 63, p. 149.
219. **Алфимов М. В.** — Хим. выс. энергий, 1972, т. 6, с. 3.
220. **Singh A.** — Radiat. Res. Rev., 1972, v. 4, p. 1.
221. **Anbar M., Bambenek M., Ross A. B.** - Selected Specific Rates of Reactions of Transients from Water in Aqueous Solution. I. Hydrated Electron, NSRDS-NBS 43, Washington, 1973. 62 p.
222. **Ross A. B.** Selected Specific Rates of Transients from Water in Aqueous Solution. Hydrated Electron, Supplemental Data, NSRDS-NBS 43, Supplement, Washington, 1975. 46 p.
223. **Dorfman L. M., Adams G. E.** Reactivity of the Hydroxyl Radical in Aqueous Solutions, NSRDS-NBS 46, Washington, 1973. 66 p.
224. **Anbar M., Farhataziz, Ross A. B.** Selected Specific Rates of Transients from Water in Aqueous Solutions. II. Hydrogen Atom, NSRDS-NBS 51, Washington, 1975. 58 p.
225. **Farhataziz, Ross A. B.** Selected Specific Rates of Reactions of Transients from Water in Aqueous Solution. III. Hydroxyl Radical and Perhydroxyl Radical and Their Radical Ions. NSRDS-NBS 59, Washington, 1977. 118 p.
226. **Grünbein W., Fojtik A., Henglein A.** — Monatsch. Chem., 1970, v. 101, p. 1243.
227. **Кабакчи С. А., Зансохова А. А., Пикаев А. К.** — ДАН СССР, 1976, т. 231, с. 653.
228. **Pikaev A. K., Kabakchi S. A., Zansokhova A. A.** — Faraday Disc. Chem. Soc., 1977, v. 63, p. 112.
229. **Mulazzani Q. G. e. a.** — Radiat. Phys. Chem., 1977, v. 10, p. 275.

PULSE RADIOLYSIS IN ORGANIC CHEMISTRY

A. K. Pikaev

Summary

This review is devoted to the application of pulse radiolysis method in organic chemistry. The data obtained by means of this method on the nature and properties of solvated electrons in organic liquids, organic free radicals and radical-ions in aqueous solutions and organic solvents, free radical complexes, ion pairs of solvated electrons and radical-ions with alkali metal cations, aromatic carbanions and carbocations in different organic systems and also on mechanism and kinetics of reactions with their participation are considered and discussed.

УДК 621.373.8:547

5. ЛАЗЕРЫ НА ОСНОВЕ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

А. П. Симонов

Научно-исследовательский физико-химический институт им. Л. Я. Карпова

Со времени создания в 1960 г. первого лазера квантовая электроника прошла в своем развитии огромный путь. Открыты различные виды лазеров, генерирующих излучение на тысячах длин волн в спектральном диапазоне примерно от 0,1 до 2000 мкм, разработаны эффективные методы управления параметрами излучения. Стали реальностью казавшиеся ранее невероятными чрезвычайно высокие мощность, степень монохроматичности, спектральная яркость и другие параметры оптического излучения. Успехи лазерной техники и быстрое развитие сфер ее применения привели не только к существенному усовершенствованию традиционных оптических методов исследования, но и к появлению принципиально новых идей и методов, новых научных направлений. Диапазон научных и практических применений лазеров постоянно расширяется. Представление об этом может дать простое перечисление примеров — лазерные спектроскопия и фотохимия, управляемый термоядерный синтез, локация и связь, контроль за состоянием природной среды, микрохирургия отдельной живой клетки, автоматический раскрой тканей и металлических листов... Без преувеличения можно утверждать, что нет ни одного естественно-научного направления или связанной с ним области техники, где бы применение лазеров уже не привело к получению новых интересных результатов или не сулило их получение в будущем.

Физическая химия — область науки, где применение лазеров оказалось весьма плодотворным, а перспективы остаются по-прежнему широкими и заманчивыми. Очевидно, что выиграли больше других и развиваются быстрее те направления, в основе которых лежат проблемы взаимодействия электромагнитного излучения с веществом, и прежде всего — оптическая спектроскопия и фотохимия. Воздействие достаточно мощного лазерного излучения на вещество сопровождается различными эффектами, величина которых нелинейно зависит от интенсивности излучения. Эти эффекты стали предметом весьма успешных исследований в совершенно новой научной области — нелинейной лазерной спектроскопии. Появились лазерные спектроскопические методы исследования очень слабого поглощения, чрезвычайно быстропротекающих процессов и многие другие. Большие перспективы открылись и в

спектроскопии и в фотохимии в связи с возможностью настроить частоту высокомонохроматического и мощного лазерного излучения точно в резонанс с частотами заранее выбранных энергетических переходов в атомах или молекулах. В определенных условиях это позволяет возбудить только один избранный энергетический переход и только обладающие им частицы одного вида (если вещество представляет собой смесь частиц). Возможность такого селективного воздействия лазерным излучением на вещество уже блестяще реализовалась в разработке методов разделения изотопов различных элементов, вплоть до промышленных масштабов. Идея о селективном воздействии привела, в частности, к возникновению инфракрасной лазерной фотохимии. Одна из главных ее целей — управление ходом и направлением химических реакций с помощью контролируемого селективного возбуждения избранных колебаний участвующих в реакции частиц.

Очевидно, что эффективное селективное воздействие излучением на вещество может быть осуществлено только с помощью технически совершенных лазеров с плавно перестраиваемой частотой излучения, разработке которых постоянно уделяется большое внимание. В плане применения лазеров очень часто перестройка частоты генерации в пределах отдельных спектрально узких линий излучения активных частиц (атомы, ионы, молекулы) совершенно недостаточна. Необходима непрерывная перестройка частот излучения в значительно более широких диапазонах различных участков спектра.

К настоящему времени разработано несколько видов лазеров с перестраиваемой частотой. В одном из них это ценное свойство реализуется путем использования рабочего тела (активной среды) с широким спектром флуоресценции. Наиболее широкими и, что особенно важно, сплошными спектрами флуоресценции обладают сложные органические соединения. Фактически только они и пригодны для эффективной генерации излучения с частотой, плавно перестраиваемой в широких пределах. Органические соединения вообще занимают особое место в богатом арсенале разнообразных активных сред, которым располагает квантовая электроника. Практически неограниченное количество органических соединений — соединений углерода, образующих как простые, так и весьма сложные устойчивые многоатомные молекулы,— обеспечивает получение лазерного излучения с длинами волн в диапазоне от 0,3 до 2000 мкм. Генерация излучения в этих активных средах может быть осуществлена благодаря переходам между вращательными, колебательно-вращательными или электронно-колебательными уровнями молекул.

Лазеры на основе сложных органических соединений генерируют излучение на молекулярных электронно-колебательных переходах в видимом и ближних ультрафиолетовом и инфракрасном диапазонах спектра. Они созданы в 1966 г., детально изучены теоретически и экспериментально, достигли к настоящему времени высокой степени технического совершенства и очень широко применяются, прежде всего в физико-химических исследованиях. Активными средами здесь служат, как правило, жидкости (растворы соединений), хотя возможна генерация излучения и в газовой, и в твердой фазах. Лазеры этого типа работают пока только при оптической накачке (возбуждении) активной среды, т. е. при возбуждении молекул за счет поглощения оптического излучения других лазерных или нелазерных источников.

В лазерах с активными средами, состоящими из простых молекул органических соединений, генерируется излучение, обусловленное колебательно-вращательными или чисто вращательными молекулярными переходами с длинами волн в средней и далекой инфракрасной областях спектра. В таких лазерах активные среды газообразны, и в некоторых системах возможна генерация излучения при неоптическом возбуждении молекул электронным ударом в электрическом газовом разряде. Электроразрядные лазеры известны давно, хорошо изучены и широко распространены. Лазеры с оптической накачкой появились в 1970 г., и результаты быстро развивающихся с тех пор исследований свидетельствуют об их интересных особенностях и новых по сравнению с электроразрядными лазерами возможностях. Прежде всего это относится к непрерывной или дискретной перестройке частоты генерируемого излучения, значительно более ограниченной в случае электроразрядных лазеров.

Способность молекул органических соединений генерировать излучение и эффективность генерации определяются более или менее благоприятным сочетанием целого ряда их физико-химических свойств, начиная от спектрально-люминесцентных и кончая, например, такими как давление насыщенных паров при заданной температуре. При использовании молекул с подходящим комплексом свойств необходимо также располагать источником накачки, обеспечивающим достаточное для развития и поддержания импульсной или стационарной генерации возбуждение молекул. Весьма важную роль играют безызлучательные внутри- и межмолекулярные релаксационные процессы, стремящиеся вернуть возбужденную молекулу в равновесное состояние. Эти процессы могут быть как полезными, так и вредными. В первом случае они способствуют созданию необходимой для генерации инверсии заселенностей пары рабочих уровней лазера, во втором — конкурируют с лазерным переходом. Их вероятность определяется прежде всего числом колебательных степеней свободы в молекулах, т. е. сложностью молекул. От степени сложности молекул, плотности молекулярных колебательно-вращательных состояний и скоростей релаксационных процессов зависит и возможность непрерывной перестройки частоты генерируемого излучения в широком спектральном диапазоне. Многие из молекулярных параметров, знание которых необходимо для выбора органического соединения в качестве потенциальной активной среды лазера, до сих пор неиз-

вестны. Однако сама так или иначе реализованная возможность соединений генерировать излучение часто позволяет определить эти параметры по характеристикам лазерного излучения, полученного в различных экспериментальных условиях. Изучение генерационных характеристик активных сред стало сейчас мощным методом физико-химического исследования. Например, большинство сведений о вращательных спектрах колебательно-возбужденных молекул органических соединений и соответствующие молекулярные константы получены именно в лазерных исследованиях, выполненных в последние годы.

Цель настоящего обзора — познакомить читателя с принципами действия лазеров на основе органических соединений с оптической накачкой и рабочими переходами между вращательными, колебательными и электронными уровнями молекул и охарактеризовать современное состояние развития соответствующих направлений в квантовой электронике. На конкретных примерах (газовые лазеры на фторметане, тетрафторметане, диоксиде и сероокисде углерода, лазеры на растворах сложных органических соединений) рассмотрены различные механизмы оптической накачки молекул, спектральные переходы, ответственные за процессы возбуждения молекул и генерации излучения. Сделаны оценки максимальных коэффициентов усиления излучения в активных средах, обсуждены особенности лазеров и их генерационные характеристики. Приведены сведения, позволяющие составить представление о масштабах и уровне исследований и разработок лазеров на основе органических соединений с оптической накачкой. Из-за ограниченного объема статьи вопросы техники лазеров этого вида не получили должного освещения.

СОДЕРЖАНИЕ

5.1. ВВЕДЕНИЕ. ЭЛЕМЕНТЫ ФИЗИКИ ЛАЗЕРОВ

Действие лазера основано, как известно, на использовании явления вынужденного излучения в термодинамически неравновесной системе (слово «лазер» составлено из первых букв слов английского выражения: Light amplification by stimulated emission of radiation — усиление света с помощью вынужденного излучения).

Возбужденные атомы или молекулы (активные частицы), возвращаясь в равновесное состояние, отдают в окружающую среду бо́льшую или меньшую часть полученной энергии возбуждения в виде излучения, испущенного ими самопроизвольно, спонтанно (люминесценция); оставшаяся часть энергии безызлучательно, в соударениях частиц, преобразуется в тепловую энергию системы. Однако, если в среде, содержащей активные частицы (активной среде), в течение времени жизни возбужденного состояния частиц распространяется световая волна, частота которой равна частоте излучательного перехода частиц из возбужденного состояния, эта волна стимулирует (вынуждает) возбужденные частицы испустить излучение. Световые волны, возникающие в процессе такого вынужденного испускания, когерентны как между собой, так и со стимулирующей волной. Это значит, что частоты и фазы колебаний напряженности электрического поля и состояния поляризации этих волн совпадают, а интенсивность суммарной волны возрастает в зависимости от числа активных частиц, принявших участие в процессе вынужденного испускания. Очень важно, что испускать когерентные волны могут частицы, разнесенные в среде на макроскопические расстояния друг от друга. Активная среда, таким образом, может занимать более или менее значительный объем, содержащий большое количество активных частиц, что и обеспечивает получение высоких интенсивностей лазерного излучения.

Коэффициент усиления излучения за счет вынужденных излучательных (радиационных) переходов в атомах или молекулах определяется по аналогии с коэффициентом поглощения:

$$K_{ус} = \frac{1}{I}\frac{dI}{dx}$$

т. е.

$$I = I_0 \exp(K_{ус} l)$$

где I_0 — интенсивность излучения на входе в возбужденную зону активной среды; l — длина возбужденной зоны.

Легко показать, что для излучения с частотой ν

$$K_{ус}(\nu) = \frac{h\nu}{v}\,[n_2 B_{21}(\nu) - n_1 B_{12}(\nu)]$$

где h — постоянная Планка; v — скорость света в активной среде; n_2 и n_1 — заселенности верхнего 2 и нижнего 1 уровней, между которыми осуществляется переход; $B_{21}(\nu)$ и $B_{12}(\nu)$ — спектральные коэффициенты Эйнштейна для вынужденного испускания и поглощения соответственно.

С учетом соотношений между коэффициентами Эйнштейна

$$g_1 B_{12}(\nu) = g_2 B_{21}(\nu)$$

и

$$A_{21}(\nu) = \frac{8\pi h \nu^3}{v^3} B_{21}(\nu) \quad (1)$$

$$K_{ус}(\nu) = \frac{v^2}{8\pi\nu^2} A_{21}(\nu)\left[n_2 - \frac{g_2}{g_1} n_1\right] = \frac{v^2}{8\pi\nu^2} A_{21}(\nu)\,\Delta n \quad (2)$$

где $A_{21}(\nu)$ — спектральный коэффициент Эйнштейна для спонтанного испускания излучения на переходе $2 \longrightarrow 1$; g_1 и g_2 — статистические веса уровней 1 и 2; Δn характеризует разность заселенностей уровней 2 и 1.

В термодинамически равновесных условиях заселенности уровней определяются распределением Больцмана, так что

$$n_2 = \frac{g_2}{g_1} n_1 \exp\left(-\frac{\Delta E_{21}}{kT}\right)$$

где $\Delta E_{21} = E_2 - E_1$ — разность энергий уровней 2 и 1; $\Delta n < 0$ в (2).

Таким образом, для получения усиления ($K_{ус}(\nu) > 0$) излучения необходима инверсия заселенностей рабочих уровней 1 и 2, $\Delta n > 0$ (пара уровней 1 и 2 не находится в состоянии термодинамического равновесия).

Множитель перед Δn в формуле (2) есть отнесенное к единичному интервалу частот поперечное сечение вынужденного испускания

$$\sigma_{21}(\nu) = \frac{v^2}{8\pi\nu^2} A_{21}(\nu)$$

Переходя к интегральному коэффициенту Эйнштейна

$$A_{21} = \int A_{21}(\nu)\, d\nu = 1/\tau_0$$

(τ_0 — радиационное время жизни уровня 2, определяемое экспериментально; интегрирование по контуру линии испускания) и учитывая контур линии испускания

$$f(\nu) = W(\nu)/h\nu = n_2 A_{21}(\nu)$$

($W(\nu)/h\nu$ — спектральная плотность квантовой интенсивности излучения), получим для спектральной зависимости сечения вынужденного искускания

$$\sigma_{21}(\nu) = \frac{v^2}{8\pi\nu^2} A_{21} \frac{f(\nu)}{\int f(\nu)\, d\nu} \qquad (3)$$

где $f(\nu)/\int f(\nu) d\nu$ — контур линии (полосы) излучения, нормированный по ее площади.

В наиболее важных случаях, когда линия излучения уширена за счет эффекта Доплера (газ низкого давления) или в основном за счет столкновений частиц (газ с давлением порядка $1 \div 10$ кПа при излучении в ИК-области спектра и $10 \div 100$ кПа при излучении в видимой области спектра), ее контур описывается соответственно кривыми Гаусса или Лоренца. Поэтому с условием нормировки

$$\int f(\nu)\, d\nu = 1$$

имеем для сечений вынужденного испускания в центре линии ν_0 в первом случае:

$$\sigma_{21}^{Д}(\nu_0) = \left(\frac{\ln 2}{16\pi^3}\right)^{1/2} \frac{v^2 A_{21}}{\nu_0^2 \Delta\nu_D} \qquad (4)$$

где доплеровская полуширина линии (здесь и далее — полная ширина линии на половине ее максимума) равна

$$\Delta\nu_Д = \frac{2\nu_0}{c}\left(\frac{2\ln 2RT}{M}\right)^{1/2} \qquad (5)$$

(c — скорость света в вакууме; R — газовая постоянная; M — молекулярная масса газа), и во втором

$$\sigma_{21}^{ст}(\nu_0) = \frac{v^2 A_{21}}{4\pi^2\nu_0^2\Delta\nu_{ст}} \qquad (6)$$

где столкновительная полуширина линии (определяемая столкновениями молекул)

$$\Delta\nu_{ст} = Z/\pi = 4Nd^2\left(\frac{RT}{\pi M}\right)^{1/2} \qquad (7)$$

(Z — частота столкновений молекул в единицу времени; d — средний газокинетический диаметр молекулы для столкновений, приводящих к уширению данной линии; N — число молекул в единице объема). Поскольку в газах показатель преломления обычно мало отличается от 1, в формулах (4) и (6) можно заменить v на c.

Для оценки максимального значения $\sigma_{21}(\nu_0)$ в случае широких полос флуоресценции многоатомных молекул можно воспользоваться формулой (4), взяв вместо $\Delta\nu_Д$ полуширину полосы флуоресценции $\Delta\nu_{фл}$ (эта оценка практически совпадает также с оценкой при простейшей аппроксимации формы полосы треугольником). Контур кривой, представляющей спектральную зависимость $\sigma_{21}(\nu)$ и построенный с помощью (3), незначительно отличается от контура полосы флуоресценции, он пропорционален последнему [$\sim f(\nu)/\nu^2$ или $\sim W(\nu)/\nu^3$] и несколько смещен в низкочастотную сторону по сравнению с ним. Величину A_{21} определяют экспериментально или вычисляют по одному из уравнений, связывающих ее со спектрами поглощения и (или) флуоресценции (см., например, [1]).

Если излучение, вышедшее из активной среды и усиленное за счет вынужденного испускания, вновь пропустить через эту среду, произойдет дальнейшее увеличение его интенсивности. Многократное повторение такого процесса обеспечивается с помощью оптического резонатора. Он состоит обычно из пары хорошо отражающих излучение зеркал, между которыми помещается активная среда (рис. 5.1). Если увеличение интенсивности излучения за один полный циклический проход по резонатору длиной L

$$\Delta I = I - I_0 = I_0\,[\exp(2K_{ус}L) - 1]$$

превосходит всегда имеющиеся потери излучения αI_0 (включающие «полезные потери» — вывод излучения из резонатора через частично прозрачное зеркало), т. е.

$$I_0 [\exp(2K_{ус}L) - 1] \geqslant \alpha I_0 \quad (8)$$

то система становится генератором излучения. Равенство величин прироста интенсивности излучения и его потерь за проход есть пороговое условие возбуждения генерации. На пороге генерации усиление невелико, так что из (8) следует условие

$$K_{ус}(\nu) \geqslant K_{пот}(\nu) \quad (9)$$

где $K_{пот} = \alpha/2L$ — коэффициент потерь.

Из (9) можно получить пороговые значения инверсии заселенностей рабочих уровней или интенсивности накачки (возбуждения частиц), которая создает инверсию.

Коэффициент усиления $K_{ус}$ зависит от интенсивности генерируемого излучения. С ростом интенсивности начинают проявляться эффекты насыщения системы — уменьшается число возбужденных частиц, выравниваются заселенности рабочих уровней, т. е. снижается инверсия, и $K_{ус}$ уменьшается. Значение $K_{ус}$ максимально при исчезающе малой интенсивности. В этом случае говорят о ненасыщенном $K_{ус}$, или о коэффициенте усиления слабого сигнала (ниже везде под $K_{ус}$ подразумевается ненасыщенный коэффициент усиления). Если интенсивность непрерывной накачки активных частиц достаточна для достижения порога генерации, устанавливается режим стационарной генерации, в течение которой $K_{ус} = K_{пот}$. С ростом интенсивности накачки это равенство сохраняется, а интенсивность генерируемого излучения возрастает вплоть до насыщения.

Применение оптических резонаторов, как правило, необходимо для осуществления эффективной генерации излучения с контролируемыми параметрами. Но для активной среды с достаточно высокими $K_{ус}$ или достаточно протяженной возбужденной зоной возможен и безрезонаторный однопроходовый (так называемый сверх-, или суперлюминесцентный) режим генерации. Оптический резонатор (чаще всего двухзеркальный типа интерферометра Фабри — Перо) играет очень важную роль в формировании спектра генерируемого излучения, определяемого в первую очередь, конечно, люминесцентными характеристиками активной среды. Пороговое условие генерации может быть выполнено не только для частоты максимума линии (полосы) активной среды, где усиление максимально, но и для более или менее широкой полосы частот вблизи него. Однако наличие оптического резонатора обусловливает генерацию излучения не в сплошной полосе частот, а лишь на некоторых дискретных частотах в пределах этой полосы — частотах собственных колебаний, или модах резонатора. Существует определенное число и типы разрешенных параметрами резонатора (т. е. обладающих наименьшими потерями) таких собственных резонансных колебаний напряженности электромагнитного поля в резонаторе. Типы колебания различаются частотами и характером распределения поля в направлениях вдоль (продольные, или аксиальные моды) или поперек (поперечные моды) оптической оси резонатора. Потери энергии поля в резонаторе из-за дифракции волн на зеркалах конечных размеров минимальны для волн, распространяющихся по нормали к зеркалам, т. е. вдоль оптической оси резонатора. Эти же волны испытывают большее усиление за счет большего числа проходов в резонаторе и, следовательно, большего пути, проходимого в активной среде, по сравнению с волнами, распространяющимися поперек или под различными углами к оптической оси. Таким образом, в модовом составе генерируемого излучения преобладают продольные моды (TEM_{00q} моды; нули — индексы низшей поперечной моды; q — индекс продольных мод — число полуволн, укладывающихся на длине резонатора, — очень большое число, опускаемое при записи). Режим генерации на доминирующих продольных TEM_{00}-модах, различающихся только частотой, обычно называют одномодовой генерацией. Эти моды эквидистантны по частоте, причем частотный интервал $\Delta\nu$ между соседними модами, определяемый соотношением

$$\Delta\nu = c/2L \quad (10)$$

(c — скорость света; L — оптическая длина резонатора с учетом наличия в нем сред с показателями преломления, отличными от 1), хотя и значительно больше, чем между соседними поперечными модами, все же достаточно мал для того, чтобы даже в случае сравнительно узкой линии люминесценции (усиления) активной среды генерируемое в одномодовом режиме излучение было многочастотным. Так, для резонатора длиной 1 м межмодовый частотный интервал составляет 150 МГц, и в случае линии излучения в видимом диапазоне спектра, уширенной только за счет эффекта Доплера с полушириной 1 ГГц [молекулярная масса газа $M = 50$, $T = 300$ К, формула (5)] спектр генерируемого излучения будет содержать 6—7 частот.

Для многих целей режим одномодовой генерации достаточен, однако в настоящее время хорошо развиты методы селекции продольных мод и осуществления режима одночастотной генерации. Суть этих методов состоит обычно в подавлении колебаний нежелательных частот. Более или менее узкий резонанс добротности резонатора, который формируется при этом с помощью помещаемых в резонатор различных селектирующих элементов (см. рис. 5.1*г*), можно перестраивать по спектру в пределах полосы усиления активной среды, так что в принципе появляется возможность плавной перестройки частоты излучения лазера.

Если при достаточно широкой полосе усиления линия генерации лазера у́же межмодового частотного интервала $\Delta\nu$, то при перестройке частота генерации может скачком изменяться от од-

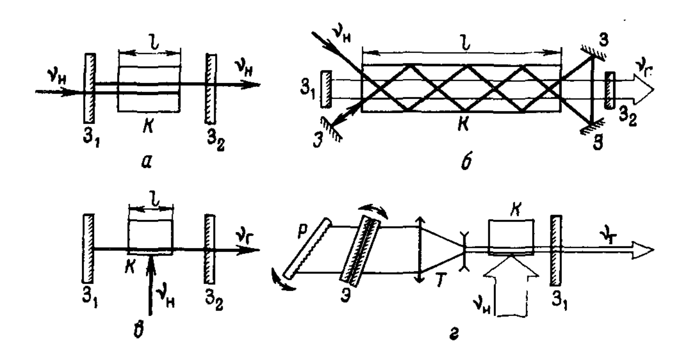


Рис. 5.1.

Схемы оптической накачки активных сред лазеров на основе органических соединений лазерным излучением:

а — продольная; *б* — зигзагообразная; *в* — поперечная; *г* — наиболее распространенная схема лазера на растворах органических соединений с узкополосным перестраиваемым по частоте излучением и поперечной лазерной накачкой [2] [$\nu_н$ — излучение лазера накачки; $\nu_г$ — генерируемое излучение; $З_1$ и $З_2$ — зеркала оптического резонатора; З — вспомогательные зеркала; К — кювета с активной средой; Т — телескоп для расширения светового пучка; Э — эталон Фабри — Перо и Р — дифракционная решетка — селектирующие элементы резонатора, их повороты или совместный синхронизованный поворот приводят к изменению частоты генерируемого лазером излучения].

ного значения, более или менее близкого к частоте одной разрешенной моды резонатора, до другого, близкого к частоте соседней разрешенной моды, так что непрерывность перестройки нарушается. Это явление устраняется при изменении длины резонатора (изменении $\Delta\nu$), должным образом синхронизированного с работой внутрирезонаторных селектирующих элементов. Оно, очевидно, не имеет значения для непрерывной перестройки частоты широкополосной генерации, когда линия генерации много шире $\Delta\nu$. Наконец, если ширина линии излучения (усиления) активной среды меньше межмодового частотного интервала $\Delta\nu$, возможности плавной перестройки частоты генерации весьма ограничены, и ситуация может быть изменена лишь путем внешнего воздействия на активную среду (увеличение давления газа, влияние электрического или магнитного поля и др.).

На рис. 5.1 представлены типичные схемы оптической накачки активных сред лазеров на основе органических соединений излучением лазеров других типов. При продольной (рис. 5.1*а*) или зигзагообразной (рис. 5.1*б*) накачке в случае газообразных активных сред со слабым поглощением на длине волны излучения накачки (колебательно-вращательные переходы) протяженность активной среды составляет примерно 0,5—5 м, в случае интенсивного поглощения излучения накачки (электронные переходы, растворы и пары сложных органических соединений) — около 0,05—5 см. При поперечной накачке (рис. 5.1*в*) из-за малого сечения лазерного пучка накачки длина возбужденной зоны активной среды составляет обычно 1—3 см. Широко распространенная теперь

схема [2] узкополосного плавно перестраиваемого по частоте лазера на растворах органических соединений (ЛОС) приведена на рис. 5.1*г*.

5.2. ГЕНЕРАЦИЯ ИЗЛУЧЕНИЯ НА ВРАЩАТЕЛЬНЫХ ПЕРЕХОДАХ

Переходы между вращательными уровнями с поглощением или испусканием излучения, которые возможны только в полярных, обладающих постоянным дипольным моментом молекулах, расположены в далекой инфракрасной (ДИК) области спектра и большинство из них имеют длины волн более 50 мкм (в случае легких молекул и/или переходов между уровнями с высокими значениями вращательного квантового числа длины волн могут быть значительно более короткими). Генерация излучения на вращательных переходах при оптической накачке молекул получена сейчас в диапазоне длин волн примерно от 30 до 2000 мкм. Этот спектральный диапазон был слабо освоен квантовой электроникой до появления в 1970 г. первого ДИК-лазера [3] на фторметане с оптической накачкой, положившего начало быстрому развитию исследований лазеров такого типа. Постоянно растущий интерес к ДИК-лазерам основан на желании реализовать большие потенциальные возможности этих источников узкополосного и мощного субмиллиметрового и миллиметрового излучения в исследовании плотной высокотемпературной плазмы (термоядерный синтез), в спектроскопии и радиоспектроскопии, в атмосферных, биологических, метрологических и других исследованиях. В настоящее время известно около 1000 линий генерации в упомянутом спектральном диапазоне, причем его участок примерно от 50 до 500 мкм заполнен линиями почти равномерно с шагом около 1 мкм [4].

Рассмотрим принцип действия ДИК-лазера с оптической накачкой на примере наи-

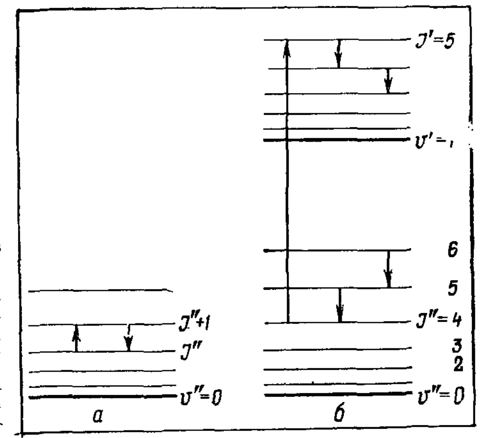


Рис. 5.2.

Принцип действия ДИК-лазера с оптической накачкой:

а — возбуждение вращательного уровня в основном ($v''=0$) колебательном состоянии молекулы; генерация невозможна; *б* — возбуждение вращательного уровня в возбужденном ($v'=1$) колебательном состоянии, переход R (4): ($v''=0$, $J''=4$)$\longrightarrow$($v'=1$, $J'=5$), возможна генерация ДИК-излучения на вращательных переходах ($J'=5$)$\longrightarrow$($J'=4$), ($J'=4$)$\longrightarrow$($J'=3$) в возбужденном и ($J''=5$)$\longrightarrow$($J''=4$), ($J''=6$)$\longrightarrow$($J''=5$) в основном колебательных состояниях молекулы.

более изученной активной среды — газообразного фторметана (CH_3F), сделав предварительно несколько общих замечаний.

Правила отбора для вращательных переходов в данном колебательном состоянии, например, основном (рис. 5.2*а*), разрешают переходы только между соседними уровнями, так что оптическое возбуждение такого перехода может лишь выравнять заселенности уровней, но не приведет к инверсии заселенностей. Поэтому ДИК-лазеры работают в основном по схеме, представленной на рис. 5.2*б*, когда накачка осуществляется на колебательно-вращательном переходе, а генерация — на вращательных переходах в верхнем и, возможно, нижнем колебательных состояниях. Инверсия заселенностей в возбужденном колебательном состоянии возникает за счет увеличения заселенности верхнего рабочего в лазерном переходе уровня, так что могут возникнуть каскадные переходы типа $J' \longrightarrow (J'-1) \longrightarrow (J'-2) \longrightarrow (J'-3) \longrightarrow \ldots$ В нижнем (основном) колебательном состоянии инверсия создается за счет обеднения при накачке заселенности нижнего рабочего в лазерном переходе уровня при достаточной тепловой заселенности верхнего рабочего уровня. В этом случае могут возникнуть каскадные переходы $(J''+1) \longrightarrow J''$, $(J''+2) \longrightarrow (J''+1)$, ... (рис. 5.2*б*). Понятно, что в возбужденном колебательном состоянии, когда с начала возбуждения до времени заметного развития релаксационных процессов вращательные уровни практически пусты, инверсия заселенностей осуществляется легче, чем в основном состоянии, когда при комнатных температурах имеет место существенное заселение вращательных уровней. По-видимому, большинство наблюденных к настоящему времени лазерных ДИК-переходов относится к вращательным переходам в возбужденных колебательных состояниях. Встречаются, однако, лазерные переходы и в основном колебательном состоянии. Здесь следует заметить, что пока более или менее однозначно интерпретирована лишь малая доля всех реализованных лазерных ДИК-переходов. Это объясняется прежде всего совершенно недостаточным знанием вращательных спектров и молекулярных констант для возбужденных колебательных состояний. Поэтому среди этих переходов в рассматриваемом диапазоне спектра вполне могут быть и колебательно-вращательные лазерные переходы между различными типами колебаний.

В случае сложных многоатомных молекул, когда велика плотность вращательных уровней и имеются низкочастотные колебания, возрастает по сравнению с простыми молекулами вероятность реабсорбции излучения, обусловленного вращательными переходами в возбужденных колебательных состояниях, невозбужденными молекулами из-за случайных совпадений частот. Поэтому относительно простые молекулы — более эффективные активные среды ДИК-лазеров, чем сложные.

На рис. 5.3 представлены некоторые колебательные и вращательные уровни молекулы фторметана, переходы между которыми обеспечивают генерацию ДИК-излучения нескольких длин волн. Фторметан — молекула типа вытянутого симметричного волчка, колебательно-вращательные переходы в которой характеризуются колебательным квантовым числом v и вращательными квантовыми числами J и K (значениями полного вращательного момента количества движения и его проекции на ось симметрии молекулы). Для параллельной (электрический дипольный момент перехода направлен параллельно оси симметрии молекулы) колебательно-вращательной полосы, каковой является полоса ИК-поглощения этой молекулы, связанная с валентным колебанием C—F, ν_3, правила отбора спектральных переходов имеют вид: $\Delta v=1$, $\Delta J=0, \pm 1$, $\Delta K=0$, т. е. разрешены переходы P ($\Delta J=-1$), Q ($\Delta J=0$) и R ($\Delta J=+1$) ветвей с подветвями только Q-типа ($\Delta K=0$). К началу этой полосы, $\lambda=9{,}54$ мкм, близка длина волны излучения линии $P(20)$ (9,55 мкм) CO_2-лазера, и накачка осуществляется при поглощении этого излучения на колебательно-вращательных переходах в Q-ветви с $J=12$. При накачке излучением $P(20)$ с шириной спектра ~ 2 ГГц ($\sim 0{,}07$ см$^{-1}$) (импульсный электроразрядный CO_2-лазер) возбуждаются уровни с $K=1 \div 7$, частоты переходов на которые различаются весьма незначительно (в жестком волчке в пренебрежении центробежным возмущением молекулы они совпадают). При накачке излучением непрерывного одномодового CO_2-лазера с шириной линии излучения $P(20) \approx 50$ МГц ($\sim 0{,}0016$ см$^{-1}$) реализуется меньшее число переходов. Частота этой линии попадает между частотами переходов ($v''=0$, $J''=12$, $K''=1$) $\longrightarrow$ ($v'=1$, $J'=12$, $K'=1$) (в дальнейшем квантовые числа для уровней будут записываться в таком порядке без пояснений), т. е. ${}^QQ_1(12)$, и $(0,12,2) \longrightarrow (1,12,2)$, т. е. ${}^QQ_2(12)$ [5]. Причем из-за прямо пропорциональной зависимости интенсивности ИК-поглощения для таких переходов от K^2 [6] имеет место в основном переход ${}^QQ_2(12)$, что и показано на рис. 5.3. Наиболее интенсивная генерация в данном случае возникает на вращательном переходе $(1,12,2) \longrightarrow (1,11,2)$ в возбуж-

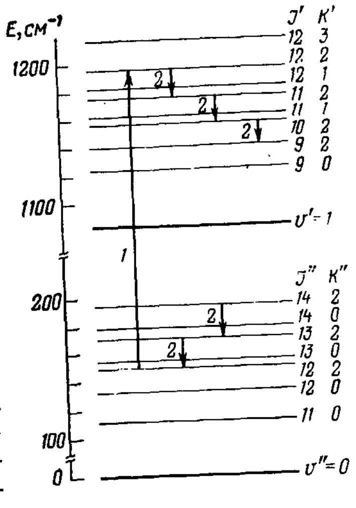


Рис. 5.3.

Колебательно-вращательные уровни и спектральные переходы в молекулах активной среды ДИК-лазера на фторметане:

1 — накачка, колебательно-вращательный переход ${}^QQ_2$ (12) параллельной ИК-полосы поглощения, относящейся к валентному колебанию C—F (ν_3), с длиной волны около 9,54 мкм; *2* — генерация ДИК-излучения вращательные переходы (1, 12, 2)→(1, 11, 2) [496 мкм], (1, 11, 2)→(1, 10, 2) [541 мкм], (1, 10, 2)→(1, 9, 2) [595 мкм] в возбужденном ($v'=1$) и (0, 13, 2)→(0, 12, 2) [452 мкм], (0, 14, 2)→(0, 13, 2) [419 мкм] в основном ($v''=0$) колебательных состояниях молекулы.

денном колебательном состоянии с длиной волны генерируемого излучения 496 мкм (частота 604297,5±0,2 МГц [7]). ДИК-Излучение генерируется также на переходе, заполняющем исходный по накачке уровень (0,12,2), $\lambda_г \approx 452$ мкм [3], и на каскадных вращательных переходах в верхнем и нижнем колебательных состояниях (1,11,2)⟶(1,10,2), (1,10,2)⟶(1,9,2) и (0,14,2)⟶(0,13,2) с длинами волн около 541, 595 и 419 мкм соответственно [3] (значения $K=2$ для этих переходов принято здесь для определенности; пока оно точно не установлено). При накачке другими линиями излучения CO_2-лазера молекула фторметана генерирует ДИК-излучение еще на 9 переходах с длинами волн в диапазоне 190—400 мкм [4].

Можно сделать следующую простейшую оценку максимального $K_{ус}$ для лазерного перехода с длиной волны 496 мкм.

В случае симметричного жесткого волчка и перехода $J \longrightarrow J-1$ [6]

$$A_{J,J-1} = \frac{64\pi^4\nu^3}{3hc^3} \cdot \frac{\mu^2 (J^2 - K^2)}{J(2J+1)}$$

(где μ—электрический дипольный момент молекулы). Для $J \longrightarrow J-1$ и $\mu = 6{,}11 \cdot 10^{-30}$ Кл·м имеем $A^{K=2}_{12,11} \approx 4 \cdot 10^{-3}$ с$^{-1}$.

Если считать, что столкновительная полуширина $\Delta\nu_{ст}$ линий во вращательном спектре молекулы фторметана зависит от J и K уровней так же, как в случае хлорметана [8], то для $\Delta\nu_{ст}$ нужной линии при давлении газа в 133 Па (1 Тор) можно принять: $\Delta\nu_{ст} \approx 40$ МГц (ее доплеровское уширение значительно меньше, $\sim 1{,}3$ МГц, и им можно пренебречь). Тогда по формуле (6) получаем для сечения вынужденного испускания большое значение: $\sigma^{K=2}_{12,11}(\nu_0) \approx 6{,}3 \cdot 10^{-15}$ см^2.

Максимально возможная заселенность верхнего лазерного уровня (1,12,2) создается при насыщении перехода $^QQ_2(12)$ возбуждающим излучением. Оценка доли молекул, находящихся на исходном уровне (0,12,2), по приведенным в [6] формулам для температуры газа 300 К дает $f = 6{,}5 \cdot 10^{-3}$. Для давления 133 Па и указанной температуры это составляет $2{,}1 \cdot 10^{14}$ молекул в 1 см^3, так что при насыщении перехода в начальный момент времени после включения накачки на верхнем лазерном уровне окажется около $1{,}05 \cdot 10^{14}$ молекул/см^3, причем тепловая заселенность нижнего лазерного уровня составляет всего около 1,3% этого значения. Таким образом, $K_{ус} \approx 0{,}65$ см$^{-1}$ (усиление излучения около 282 дБ/м), т. е. фторметан как активная среда при достаточно интенсивной накачке может обеспечить получение высоких коэффициентов усиления и интенсивной генерации излучения с длиной волны 496 мкм (практически такой же коэффициент усиления получается для перехода в основном колебательном состоянии с длиной волны 452 мкм).

Действительно, лазер на фторметане является одним из самых мощных ДИК-лазеров с оптической накачкой и может работать

как в импульсном, так и в непрерывном режимах. В суперлюминесцентном режиме с достаточно протяженной активной средой ($l=3$—5 м) сравнительно легко можно получить очень высокие для этого диапазона спектра импульсные мощности излучения порядка 0,5—1 МВт [9]. Однако в этом случае спектр генерируемого излучения слишком широк, $\Delta\nu_г \approx 300 \div 700$ МГц, что не позволяет применить такие лазеры, в частности, при исследованиях плазмы. Использование для накачки суперлюминесцентного лазера узкополосного одномодового CO_2-лазера приводит к сужению спектра генерации (возбуждение меньшего числа уровней с различными значениями K), однако в меньшей, чем можно ожидать, степени [10].

Причинами уширения спектра генерируемого излучения как в суперлюминесцентных лазерах, так и в лазерах с резонаторами могут быть играющие важную роль в формировании спектра излучения ДИК-лазера динамический эффект Штарка, т. е. возмущение верхнего рабочего уровня электромагнитным полем излучения резонансной или околорезонансной накачки [11, 12], и двухфотонные эффекты, в известной мере аналогичные комбинационному рассеянию света [13—18]. Показано, в частности, что для получения узкой линии генерации в лазере на фторметане плотность мощности излучения резонансной накачки должна быть меньше 10 кВт/см^2, чтобы избежать уширения за счет динамического эффекта Штарка [11].

Мощное узкополосное ДИК-излучение (в данном случае с $\Delta\nu_г \approx 30 \div 60$ МГц) может быть получено путем использования схемы: генератор плюс усилитель [19—21]. В настоящее время разработаны узкополосные импульсные ДИК-лазеры на фторметане с выходной мощностью на уровне мегаватт [22—24]. В работах [20,25] продемонстрирована возможность плавной перестройки частоты узкой линии генерации ($30 \div 60$ МГц) с длинами волн 496 мкм на $200 \div 460$ МГц [20, 25] и 452 мкм на ~ 350 МГц [20] с помощью соответствующего изменения длины резонатора. Проблема получения достаточно интенсивного ДИК-излучения, плавно перестраиваемого по частоте в значительно больших пределах, будет, несомненно, решаться и путем развития методов генерации суммарных и разностных частот при смешении излучения ДИК-лазера и источника перестраиваемого по частоте микроволнового излучения, например, клистрона. Уже сейчас в таких схемах получено ДИК-излучение, перестраиваемое по частоте на десятки ГГц [26, 27]. Что касается дискретной перестройки (генерация на различных переходах), то и в этом и в других ДИК-лазерах она часто обеспечивается перестройкой длины волны излучения лазера накачки.

Квантовый к. п. д. η (отношение энергии фотона генерируемого излучения к энергии фотона излучения накачки) ДИК-лазеров, очевидно, низок. Максимальная же эффективность преобразования излучения накачки в генерируемое излучение по числу фо-

тонов $\eta_ф$, как показывает простая теория ДИК-лазера [28], в условиях насыщения одновременно накачиваемого и лазерного переходов не превосходит 0,5. Таким образом, эффективность преобразования энергии излучения накачки в энергию генерируемого ДИК-лазером излучения $\eta_э(\eta_э=\eta\eta_ф)$ мала и, например, в случае лазера на фторметане ($\lambda_г=496$ мкм) не может быть больше 1% (реализованы пока значения примерно на порядок меньшие). Поэтому и полный к. п. д. ДИК-лазеров, несмотря на использование для накачки CO_2-лазера, имеющего самый высокий среди лазеров полный к. п. д. ($\sim 30\%$), также мал.

Эффективность работы ДИК-лазера зависит от многих параметров: способа накачки, давления и температуры рабочего газа, поляризации излучения накачки, параметров оптического резонатора, конкретный выбор которых определяется молекулярными характеристиками активной среды. Важнейшую роль играют скорости вращательной и колебательной релаксаций, параметры насыщения переходов с поглощением и излучением. При недостаточно быстрой колебательной релаксации (эффект «узкого горла») инверсия заселенностей вращательных уровней в возбужденном колебательном состоянии будет существовать лишь в течение короткого промежутка времени после начала накачки, так как в результате вращательной релаксации, скорости которой выше скоростей колебательной релаксации, среди вращательных уровней быстро установится больцмановское распределение заселенностей. Возможно, в значительной степени с этим неучтенным должным образом в теории эффектом «узкого горла» связано расхождение в несколько раз экспериментальных и расчетных величин $K_{ус}$ [12, 17]. Более полный учет процессов колебательной релаксации молекул и некоторых других эффектов приводит в случае непрерывного лазера на фторметане к лучшему согласию экспериментальных и теоретических значений его выходных параметров [29] (одна из программ расчета параметров ДИК-лазеров на ЭВМ описана в [30]). При низких давлениях рабочего газа и насыщении возбуждаемого перехода коэффициент усиления мал из-за малой абсолютной величины инверсии уровней. С ростом давления эта величина растет, однако растет и эффективность столкновительной вращательной релаксации, приводящей к термализации вращательных уровней. Из-за столкновительного уширения линии излучения уменьшается сечение вынужденного испускания. Кроме того, уменьшается скорость диффузии молекул, играющей важную роль в процессах колебательной релаксации. В результате $K_{ус}$ при давлениях выше некоторого оптимального начинает падать. Оптимальное давление большинства ДИК-лазеров составляет 4÷40 Па, причем в одном и том же газе оптимальные давления для генерации на разных длинах волн обычно различны.

Влияние на генерационные характеристики ДИК-лазеров добавок в активную среду посторонних газов изучено пока недостаточно. Во многих случаях буферные газы снижают мощность генерации [31, 32]. Однако выбор в качестве добавок неполярных молекул с большим отношением числа степеней свободы к молекулярной массе, эффективных в увеличении скорости колебательной релаксации, приводит к улучшению генерационных параметров [33, 34]. Предполагается также, что буферные газы могут быть использованы для перестройки частоты излучения ДИК-лазеров [35].

С ростом интенсивности накачки увеличение $K_{ус}$ ограничивается эффектами насыщения [12, 31, 36], легко проявляющимися при низких давлениях рабочего газа. Количественные характеристики насыщения возбуждаемого перехода для ряда активных сред ДИК-лазеров приведены в работах [5, 31, 37].

Излучение ДИК-лазеров с оптической накачкой поляризовано. При линейно-поляризованном излучении накачки генерируемое излучение также линейно-поляризовано, причем взаимная ориентация плоскостей поляризации излучений определяется типами соответствующих переходов. В случае генерации на переходах между вращательными уровнями с квантовыми числами J порядка 10 и выше отношение коэффициентов усиления излучения, поляризованного параллельно ($K''_{ус}$) и перпендикулярно ($K'_{ус}$) к плоскости поляризации излучения накачки, $K''_{ус}/K'_{ус}$, равно 3 при накачке и генерации на переходах в Q-ветвях ($\Delta J_{нак}=\Delta J_{ген}=0$), $^1/_2$ при накачке на переходах в Q-ветви ($\Delta J_{нак}=0$) и генерации на переходах в P- или R-ветвях ($|\Delta J_{ген}|=1$) и $^4/_3$ при накачке и генерации на переходах в P- или R-ветвях ($|\Delta J_{нак}|=|\Delta J_{ген}|=1$) [38]. Здесь $\Delta J_{нак}$ — изменение числа J в переходе, возбуждаемом при поглощении молекулой излучения накачки, $\Delta J_{ген}$ — в переходе, на котором осуществляется генерация. Таким образом, преимущественно усиливается излучение либо одной, либо другой поляризации, и излучение ДИК-лазера соответствующим образом линейно-поляризовано. А именно, если $|\Delta J_{нак}|-|\Delta J_{ген}|=0$, генерируемое излучение имеет ту же поляризацию, что и излучение накачки, если $|\Delta J_{нак}|-|\Delta J_{ген}|=\pm 1$, они поляризованы ортогонально. При насыщении возбуждаемого перехода анизотропия усиления существенно снижается [36].

В табл. 5.1 дана сводка лазеров ДИК-диапазона спектра на основе органических соединений с оптической накачкой излучением различных длин волн в полосах генерации 9,6 и 10,6 мкм CO_2-лазера (для полноты в таблицу включены лазеры и на неорганических соединениях).

5.3. ГЕНЕРАЦИЯ ИЗЛУЧЕНИЯ НА КОЛЕБАТЕЛЬНО-ВРАЩАТЕЛЬНЫХ ПЕРЕХОДАХ

Длины волн излучения, поглощаемого или испускаемого молекулами органических соединений при переходах из одного колебательного (колебательно-вращательного) состояния в другое, за-

Таблица 5.1. Длины волн излучения лазеров далекого инфракрасного диапазона спектра с оптической накачкой

Активная среда лазера	Диапазон длин волн генерируемого излучения, мкм	Число линий генерации	Литература*
CH_2Cl_2	258	1	
CD_2Cl_2	249—829	7	[39]
CH_2F_2	95,1—511,5	12	[40]
$HCOOH$	229,39—1213,36	81	[38]
$^{12}CH_3F$	190,3—595	17	
$^{13}CH_3F$	1221,79	1	
CH_3Cl	227,15—1886,87	28	Интерпретация переходов в [41]
CD_3Cl	224—1990,75	20	[34, 42], интерпретация в [34]
CH_3Br	245,04—1965,34	35	Интерпретация в [43]
CH_3I	377,45—1254,4	23	
$^{12}CD_3I$	433,1—1549,49	32	[42]
$^{13}CD_3I$	690,806	2	[34]
CH_3OH	37,5—1217	85	[44], интерпретация в [45, 46]
CH_3OD	57—307	8	
CH_2DOH	109—616	19	[39]
CHD_2OH	165—518	11	[39]
CD_3OH	34,8—583	101	[47—49]
CD_3OD	41—869	9	[34]
CH_3NH_2	99,5—347	36	
CH_2CF_2	288,5—1020	14	Интерпретация в [34]
CH_2CHCl	386—1041	18	
CH_2CHBr	283—1899,89	45	[50]
CH_3CN	281,18—1814,37	36	
CH_3CF_3	379	1	
CH_3CHF_2	458—755	4	
CH_3CH_2F	206,6—1546	31	
CH_3CH_2OH	396	1	
CH_3OCH_3	375—520	6	
$C_2H_4(OH)_2$	62,5—696	42	
CH_2CHCN	270,6—1184	19	
CH_3CCH	427,89—1174,87	15	
$^{14}NH_3$ и $^{15}NH_3$	34,26—388	36	[51]
N_2H_4	193,5—1007	26	[52]
PH_3	83—223	44	[53]
O_3	121—171,5	3	
D_2O	50,5—385	10	

* В таблице приведены ссылки только на работы, не вошедшие в обзор [4].

нимают диапазон спектра примерно от 3 до 50 мкм (ИК). До недавнего времени в этом диапазоне на колебательных переходах работали с достаточными для применений выходными параметрами всего несколько лазеров, среди которых наибольшее распространение получил лазер на CO_2. Между тем, для осуществления селективного воздействия излучением на вещество при использовании в различных схемах лазерного разделения изотопов, в лазерохимических исследованиях, в спектроскопии необходимы лазеры, генерирующие ИК-излучение многих длин волн, и особенно лазеры с плавно перестраиваемой частотой излучения. Поэтому задача поиска активных сред и путей создания новых достаточно эффективных ИК-лазеров, наряду с дальнейшим развитием методов преобразования лазерных частот (например, смешения лазерного излучения с перестраиваемым по частоте излучением магнетрона [54, 55]) в настоящее время является весьма актуальной.

Большую роль в решении этой задачи играют исследования и разработка ИК-лазеров с оптической накачкой. Активными средами таких лазеров могут быть многие органические соединения в газовой фазе, что позволяет получить разнообразные частоты ИК-генерации. Поиск и использование активных сред, способных работать при давлениях 1—3 МПа, когда в результате перекрывания соседних линий излучения из-за столкновительного уширения становится возможной непрерывная перестройка частоты генерации, могут привести к созданию ИК-лазеров с перестраиваемой частотой, свободных от недостатков и трудностей, с которыми связана работа электроразрядных газовых лазеров повышенного давления (неоднородность электрического разряда в газе, оптическая неоднородность активной среды). Оптическая накачка является «мягкой», неразрушающей активную среду накачкой, что позволяет использовать в качестве активных сред дорогостоящие вещества (например, обеспечивающие непрерывную перестройку частоты генерации смеси изотопически замещенных молекул одного вида [56, 57]). Наконец, такая накачка может быть весьма селективной, т. е. возбуждать только наиболее благоприятный для генерации на данном переходе исходный уровень, что важно для эффективности лазера и установления механизма генерации. Источниками оптической накачки здесь служат прежде всего известные лазеры ИК-диапазона спектра, но также лазеры видимого диапазона и даже импульсные лампы.

Принцип действия ИК-лазеров с оптической накачкой и основные схемы накачки активной среды и генерации излучения в них рассмотрели Голгер и Летохов [58]. В одной из этих схем, пока наиболее часто используемой, накачка осуществляется в полосе поглощения, соответствующей какому-либо составному колебанию молекулы, а генерация — на переходах между возбужденными колебательными уровнями. Примером, иллюстрирующим ее, может служить лазер на молекулах тетрафторметана, CF_4.

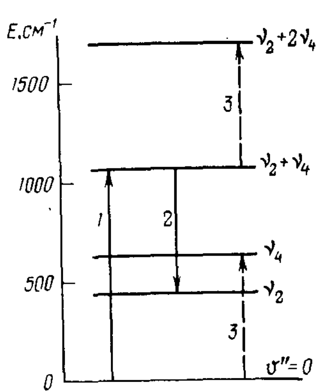


Рис. 5.4.

Колебательные уровни и спектральные переходы в молекулах активной среды ИК-лазера на тетрафторметане:

1 — накачка: возбуждение составного колебательно-вращательного уровня, переход с длиной волны 9,32 мкм в полосе поглощения $(v_2''=v_4''=0)\longrightarrow(v_2'=v_4'=1)$; *2* — генерация ИК-излучения, колебательно-вращательный переход *P* (32) полосы $(v_2'=v_4'=1)\longrightarrow(v_2''=1,\ v_4''=0)$ с длиной волны 16,26 мкм.

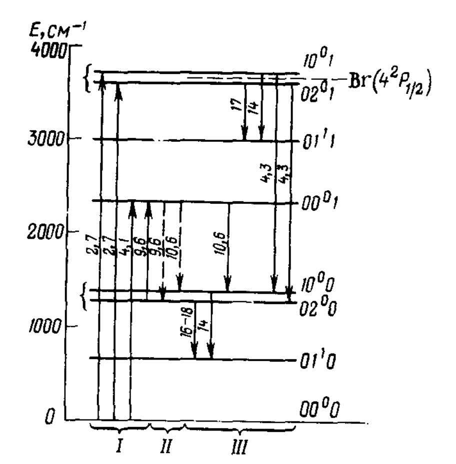
На рис. 5.4 представлены некоторые колебательные уровни этой молекулы, переходы между которыми определяют генерационные характеристики лазера. Накачка осуществляется в колебательно-вращательной полосе поглощения, соответствующей составному колебанию $\nu_2+\nu_4$ ($\nu_2\approx435$, $\nu_4\approx632$ см$^{-1}$), излучением отдельных линий полосы 9,6 мкм импульсного CO_2-лазера. Излучение генерируется на вращательно-колебательных переходах полосы $(\nu_2+\nu_4)\longrightarrow\nu_2$ в диапазоне длин волн около 16 мкм. В этом спектральном диапазоне расположена интенсивная полоса поглощения газообразного гексафторида урана, относящаяся к валентным колебаниям U—F, что может быть использовано для лазерного разделения изотопов урана, если иметь лазер с перестраиваемой частотой и достаточно высокой средней мощностью излучения. Поэтому разработка лазеров 16 мкм-диапазона спектра, в частности лазера на CF_4, привлекает сейчас очень большое внимание исследователей (разумеется, применение лазеров этого диапазона спектра не ограничивается только разделением изотопов урана). Несмотря на некоторые недостатки CF_4 как активной среды 16 мкм-лазера, уже удалось получить высокую для этого диапазона спектра среднюю мощность излучения с частотой 614 ± 1 см$^{-1}$ около 0,2 Вт в еще далеко не полностью оптимизированной системе [59]. Для уменьшения потерь, связанных с поглощением в канале $0\longrightarrow\nu_4$ (см. рис. 5.4), газ охлаждают до температур порядка $90\div150$ K. Температурный режим работы лазера определяется, с одной стороны, слишком сильным уменьшением при низких температурах плотности газа, с другой — тепловым заселением конечного в рабочем переходе уровня ν_2. Лазер генерирует излучение на 12 линиях с частотами от 612 до 653 см$^{-1}$ [60—63], дискретная перестройка по которым осуществляется при перестройке частоты излучения CO_2-лазера накачки.

Проведена предварительная интерпретация лазерных переходов. Так, если верхним рабочим уровнем является вращательно-колебательный уровень, конечный в возбуждаемом переходе [накачка линией *R*(12) с частотой 1073,3 см$^{-1}$], то наиболее интенсивная линия генерации с частотой около 615 см$^{-1}$ относится к переходу *P*(32) полосы $(\nu_2+\nu_4)\longrightarrow\nu_2$ [61] (рис. 5.4), для которого $K_{ус}\approx0{,}03$ см$^{-1}$ (усиление 13 дБ/м) [64]. К.п.д. этого лазера по поглощенной энергии возбуждающего излучения достигает 4—5% [63—65]. Генерационные параметры лазера существенно улучшаются при сужении спектра и стабилизации частоты излучения накачки до значений порядка 50 МГц, т. е. до масштабов, характерных для значительного изменения интенсивности поглощения на отдельных колебательно-вращательных переходах в молекуле CF_4. В частности, увеличивается энергия, сужается спектр (до $40\div80$ МГц) генерируемого излучения и уменьшаются (до $10\div20\%$) флуктуации его интенсивности [64, 66, 67].

Рис. 5.5.

Колебательные уровни и спектральные переходы в молекулах активной среды ИК-лазеров на диоксиде углерода:

I — накачка, переходы в колебательно-вращательных полосах поглощения, соответствующих составным (2,7 и 9,6 мкм) и фундаментальному (4,1 мкм) колебаниям; II — стимуляция промежуточных переходов; III — генерация ИК-излучения (см. текст). (Цифры у стрелок — приблизительные длины волн переходов в мкм; фигурные скобки объединяют сильно связанные уровни; штриховая линия — электронный уровень атома брома).



По этой же схеме генерируют ИК-излучение лазеры на CF_3I [61], C_2D_2 [68] и CO_2 [69—71]. Следует отметить ценные свойства лазера на C_2D_2: в сравнимых условиях энергия генерируемого им на самом сильном переходе *P*(19) ($\lambda_г=20$ мкм) излучения примерно в 3 раза выше, чем в CF_4; относительно высокий коэффициент усиления $\sim0{,}025$ см$^{-1}$ (усиление ~11 дБ/м); интенсивность генерации практически не флуктуирует даже при комнатной температуре. При должной оптимизации этот лазер, по-видимому, может стать одним из лучших источников интенсивного ИК-излучения в диапазоне 17—20 мкм.

Диоксид углерода — классическая активная среда уже реализованных лазеров нескольких диапазонов ИК-спектра (табл. 5.2), потенциальные возможности которой в этом отношении, вероятно, еще не исчерпаны [72]. Спектрально-люминесцентные свойства этой молекулы хорошо изучены, поэтому действие лазеров на CO_2 с оптической накачкой как в этой, так и в некоторых других схемах уместно рассмотреть несколько подробнее.

На рис. 5.5 представлены колебательные уровни молекулы CO_2, имеющие отношение к работе таких лазеров, в частности, с накачкой в относящейся к составному колебанию «горячей» полосе поглощения $2\nu_2\longrightarrow\nu_3$, или 02^00—00^01, около 9,6 мкм [69] (частоты фундаментальных колебаний CO_2: $\nu_1\approx1388$, $\nu_2\approx668$ и $\nu_3\approx2352$ см$^{-1}$; колебательные уровни обозначены квантовыми числами v_1, v_2^l и v_3, соответствующими этим частотам; число l ха-

рактеризует квантование момента количества движения, связанного с деформационными колебаниями линейной молекулы и направленного вдоль ее оси). Генерация излучения происходит на переходах в колебательно-вращательной полосе $00^01—10^00$.

Возможность генерации излучения в этой схеме определяется благоприятным сочетанием скоростей различных релаксационных процессов, характерных для рабочих уровней. Нижний рабочий уровень 10^00 и исходный для накачки уровень 02^00 благодаря ферми-резонансу (взаимодействие колебательных уровней близкой энергии и подходящей симметрии, в результате которого уровни отталкиваются друг от друга и приобретают смешанный характер; в данном случае смешаны фундаментальное валентное полносимметричное колебание и обертон дважды вырожденного деформационного колебания молекулы CO_2) сильно взаимодействуют друг с другом. Из-за этого взаимодействия и небольшого различия в энергии уровней (~ 103 см$^{-1}$) нарушенное соотношение их термодинамически равновесных заселенностей восстанавливается при столкновениях молекул весьма быстро, за время $10^{-4} \div 10^{-5}$ с·Па, сравнимое с временем релаксации вращательных уровней. Кроме того, молекулы в состояниях 10^00 и 02^00 эффективно теряют энергию возбуждения при столкновениях с менее колебательно-возбужденными и невозбужденными молекулами. В частности, время колебательной релаксации нижнего рабочего уровня 10^00 $\tau_v'' \approx 10^{-4}$ с·Па. Верхний же рабочий уровень 00^01 релаксирует значительно медленнее, $\tau_v' \approx 0{,}4$ с·Па. Поэтому под действием импульсной достаточно интенсивной резонансной оптической накачки в полосе $02^00—00^01$, скорость которой, однако, не превосходит скоростей быстрых «полезных» процессов вращательной и колебательной релаксаций, а длительность импульса $\tau_и$ удовлетворяет условию $\tau_v'' \ll \tau_и \ll \tau_v'$, в системе возникает инверсия заселенностей некоторых колебательно-вращательных уровней для переходов в полосе $00^01—10^00$, причем, благодаря быстрым релаксационным процессам, заселенности уровней 10^00 и 02^00 поддерживаются близкими к своим равновесным значениям.

Аналогично тому, как было сделано в разд. 5.2, можно оценить максимальный коэффициент усиления в этой схеме для наиболее интенсивного перехода $P(20)$ в полосе $00^01—10^00$. Приняв давление газа равным 50 кПа (это допустимо из-за слабого поглощения возбуждающего излучения в составной полосе) и температуру 300 К, получим по формулам и с параметрами молекулы CO_2, приведенными, например, в [73], для равновесных заселенностей уровней 02^00 и 10^00 (вращательные подуровни с $J \approx 20$) значения $\sim 4 \cdot 10^{15}$ и $1 \cdot 10^{15}$ см$^{-3}$ соответственно. В условиях насыщения возбуждаемого перехода инверсия заселенностей уровней в переходе $P(20)$ составит $\Delta n = 1 \cdot 10^{15}$ см$^{-3}$. Ударное уширение линии $P(20)$ CO_2 около 57 МГц/кПа [74], так что при давлении 50 кПа линия уширена в основном за счет молекулярных столкновений, и $\Delta\nu_{ст} \approx 2{,}9$ ГГц. По формуле (6) со значением $A_{21} = 0{,}185$ с$^{-1}$

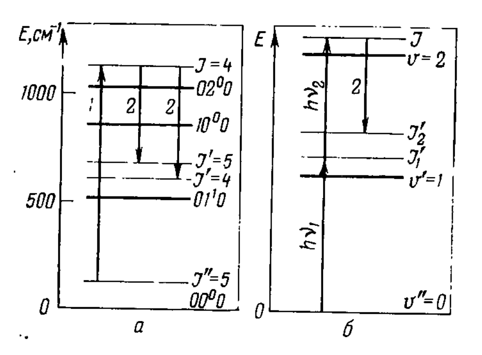


Рис. 5.6.

Колебательно-вращательные уровни и спектральные переходы в молекулах активной среды ИК-лазера на сероокснде углерода (*а*):

1 — накачка: возбуждение обертонного колебательно вращательного уровня, переход ($v_2'' = 0$, $J'' = 5$) → ($v_2 = 2$, $J = 4$) с длиной волны 9,57 мкм; *2* — генерация ИК-излучения; колебательно-вращательные переходы P (5) и Q (4) в полосе $02^00—01^10$ с длинами волн 18,98 и 19,05 мкм;

и схема двухфотонного возбуждения колебательного обертона молекулы (*б*):

$h\nu_1 + h\nu_2$ — одновременное поглощение возбуждающего излучения двух различных лазеров (накачка); *2* — генерация ИК-излучения; переход между возбужденными колебательно-вращательными уровнями.

[74] для сечения вынужденного испускания получаем $\sigma_{21} = 1{,}8 \times \times 10^{-18}$ см^2. Таким образом, $K_{ус} = 1{,}8 \cdot 10^{-3}$ см$^{-1}$, что почти совпадает с более строгими оценками [69]. Увеличение температуры газа может привести из-за роста равновесной заселенности нижнего в возбуждаемом переходе уровня к росту инверсии Δn, однако увеличение эффективности конкурирующих процессов ограничивает рост $K_{ус}$ значением порядка $5 \cdot 10^{-3}$ см$^{-1}$ при температуре ~ 700 К и давлении в диапазоне $10 \div 100$ кПа [69].

При накачке молекул CO_2 и их изотопически замещенных производных в расположенной около 2,7 мкм составной полосе поглощения $\nu_1 + \nu_3$ (10^01) излучением импульсного HF-лазера наблюдалась генерация на длинах волн вблизи 4,3 мкм (переходы в полосе $10^01—10^00$), 10,6 мкм $(00^01—10^00)$ и в диапазоне 16,6—18,1 мкм на колебательно-вращательных переходах в полосах $10^01—01^10$ и $10^00—01^10$ (см. рис. 5.5, табл. 5.2) [70]. Наряду с HF-лазером в этом варианте может быть использован параметрический генератор света на ниобате лития, работающий при накачке видимым излучением второй гармоники (532 нм) лазера на иттрий-алюминиевом гранате с неодимом [71]. Заселение уровней, исходных для генерации длинноволнового излучения, происходит здесь как в результате радиационных переходов с верхних уровней (каскад), так и столкновительного обмена колебательной энергией молекул.

Рис. 5.6*а* иллюстрирует другую схему оптической накачки активной среды ИК-лазера, в которой возбуждается обертон какого-либо колебания, а генерация осуществляется на переходах между возбужденными уровнями того же колебания. Примером здесь служит лазер на молекулах сероокснда углерода OCS [75—77]. Излучением CO_2-лазера с длиной волны 9,57 мкм (переход $P(22)$ в полосе $00^01—02^00$) возбуждается первый обертон деформационного колебания молекулы OCS на переходе ($v_2'' = 0$, $J'' = 5$) ⟶ ⟶ $v = 2$, $J = 4$) в полосе поглощения $(00^00—02^00)$. Генерация возникает на колебательно-вращательных переходах $Q(4)$ и $P(5)$

в полосе $02^00—01^10$ с длинами волн излучения 18,98 и 19,05 мкм соответственно. Низкие генерационные параметры этой системы объясняются быстрой колебательной релаксацией верхнего рабочего уровня 02^00 ($\tau_v \approx 1{,}7 \cdot 10^{-4}$ с·Па), характерной для деформационного колебания ν_2, что не позволяет увеличить давление газа для улучшения условий накачки (накачка в очень слабой полосе поглощения) и увеличения инверсии заселенностей рабочих уровней, и невысоким коэффициентом усиления, $K_{ус} \leqslant 0{,}01$ см$^{-1}$ [76, 77]. Недавно [36] генерация ИК-излучения с длиной волны 9,75 мкм получена при возбуждении обертона моды ν_3 молекулы фторметана (см. разд. 5.2) с помощью двух лазеров, когда обертонный уровень заселяется в результате двухфотонного поглощения $(h\nu_1 + h\nu_2)$ на переходе $(v''=0, J'') \longrightarrow (v=2, J)$ (рис. 5.6*б*).

В работе [58] подробно рассмотрена схема ИК-лазера, в которой оптическая накачка с возбуждением фундаментальных колебаний активных молекул и генерация излучения происходят на переходах в одних и тех же колебательно-вращательных полосах. Если в системах вращательных уровней в основном и возбужденном колебательных состояниях быстро устанавливается термодинамическое равновесие и если можно пренебречь колебательной релаксацией возбужденных молекул за время действия импульса накачки, насыщающей переход с поглощением, то на переходах, более длинноволновых, чем возбуждаемый, может быть получена генерация ИК-излучения на новых частотах с квантовым к. п. д. η, очевидно, близким к 100%. Эта схема, по-видимому, пока не реализована для случая органических молекул. Результаты работы [78], в которой получена генерация излучения в этилене на переходах с длинами волн 10,98 и 10,53 мкм в той же колебательно-вращательной полосе, где молекулы возбуждались CO_2-лазером (переходы 10,27 и 10,32 мкм соответственно), трактуются ее авторами совершенно с другой точки зрения. Однако работающий по этой схеме лазер на NH_3 [79] — самый эффективный и мощный лазер ИК-диапазона с оптической накачкой. Лазер генерирует излучение на нескольких переходах в колебательно-вращательной полосе моды ν_2 в области 11,5—13 мкм при накачке молекул в той же полосе поглощения излучением CO_2-лазера (табл. 5.2). Его энергетический к. п. д. $\eta_э$ в случае генерации одновременно на четырех линиях в диапазоне 12—12,8 мкм достигает 16%, а средняя мощность излучения при частоте повторения импульсов $\sim$100 Гц — очень высокого значения в 20 Вт [80], уже вполне достаточного для многих целей.

При возбуждении фундаментальных колебаний молекул можно получить генерацию излучения на составных частотах. Эта схема была реализована в одной из первых работ [81], посвященных ИК-лазерам с оптической накачкой. Для прямого оптического возбуждения колебательно-вращательного перехода $R(20)$ моды ν_3 (полоса $00^00—00^01$) (см. рис. 5.5) молекулы CO_2 был использован электроразрядный дискретно перестраиваемый лазер на

HBr. Длина волны 4,23 мкм излучения этого лазера [линия $P(6)$ полосы $2 \longrightarrow 1$] достаточно хорошо совпадает с переходом $R(20)$. Генерация возникала на обычных переходах в P-ветви колебательно-вращательной полосы CO_2 $00^01—10^00$. Энергетический к. п. д. $\eta_э$ достигал в экспериментах 40%, т. е. квантовая эффективность лазера $\eta_ф$ была близка к 100%.

Получение генерации в лазере на CO_2 с оптической накачкой в обычных диапазонах около 9,6 и 10,6 мкм (т. е. там, где эффективна генерация и в электроразрядных CO_2-лазерах) и при обычных давлениях газа, когда невозможна непрерывная перестройка частоты генерации, конечно, не представляет большого практического интереса. Попытки получить генерацию излучения в других диапазонах спектра привели к разработке нового метода двойной оптической накачки [82], в котором излучение одного лазера накачки возбуждает какое-либо фундаментальное колебание молекулы, а излучение другого стимулирует радиационный переход молекулы с возбуждаемого первым лазером уровня на верхний рабочий уровень нужного лазерного перехода. В описанной выше схеме с накачкой уровня 00^01 молекул CO_2 излучением в полосе $10^00—01^10$, а стимуляция перехода $00^01—02^00$ (CO_2-лазера с длиной волны 10,6 мкм может обеспечить необходимые условия для генерации излучения в диапазоне 14 мкм на переходах в полосе $10^00—01^10$, а стимуляция перехода $00^01—02^00$ (CO_2-лазер, 9,6 мкм) — генерацию вблизи 16 мкм в полосе $02^00—01^10$ (см. рис. 5.5). Расчеты [83] показывают, что в последнем случае энергетический к. п. д. $\eta_э$ 16 мкм-лазера может достигать 6,5% относительно поглощенной энергии излучения HBr-лазера.

В работах [82, 84] кроме стимулирования промежуточных переходов излучением для возбуждения активной среды лазера использовано явление межмолекулярного столкновительного переноса энергии колебательного возбуждения (V—V-перенос). HBr-Лазер действует на смесь CO_2+HBr так, что возбуждающее излучение поглощается в основном молекулами HBr в полосе $0 \longrightarrow 1$, а уровень 00^01 молекулы CO_2 заселяется в результате высокоселективного переноса энергии от возбужденных молекул HBr $(v=1)$. В данном случае молекулы HBr играют еще одну полезную роль, увеличивая скорость дезактивации нижнего рабочего уровня 01^10. В такой системе реализован 16 мкм-лазер с к. п. д. $\eta_э=2{,}5\%$ [84].

Использование резонансного межмолекулярного переноса энергии возбуждения вообще существенно расширяет возможности оптической накачки активных сред ИК-лазеров. Перенос энергии часто протекает достаточно эффективно при отклонении от точного резонанса между взаимодействующими уровнями в десятки и даже сотни см$^{-1}$. Поэтому одна удачно подобранная для данного лазера накачки молекула может быть партнером при переносе энергии в смесях со многими другими молекулами, которые нельзя оптически возбудить прямо. Таким образом, жесткие требова-

ния на резонанс при прямой оптической накачке спектральных переходов здесь в значительной мере устраняются, причем могут быть возбуждены и переходы, запрещенные в ИК-спектре поглощения.

Хорошим аккумулятором колебательной энергии является молекула оксида углерода, для которой характерна очень медленная колебательно-поступательная релаксация (для уровня $v=1$ при комнатной температуре $\tau_{VT}\approx 10^5$ с·Па [73]). В экспериментах с оптическим возбуждением CO [переход $P(14)$, $v=1$] в области 4,8 мкм излучением второй гармоники CO_2-лазера [линия $P(24)$ полосы 9,6 мкм] с использованием переноса колебательной энергии от молекул CO к активным молекулам получена генерация излучения в диапазоне 8—11,5 мкм (см. табл. 5.2) на молекулах C_2H_2, OCS, CO_2 и CS_2 [85, 86]. Для смеси CO с CO_2 отклонение от резонанса CO $(v=1)$—$CO_2(00^01)$ имеет довольно большое значение ~ 140 см$^{-1}$. Тем не менее эта система оказалась наиболее эффективной ($\eta_э=34\%$, генерация в полосе 00^01—10^00 CO_2 около 10,6 мкм) и работала при высоких давлениях (до 1,63 МПа в смеси $CO+CO_2+He$), когда уже возможна непрерывная перестройка частоты излучения [86].

Особое место в методах оптической накачки активных сред ИК-лазеров занимает накачка некогерентным излучением импульсной лампы, ставшая возможной благодаря использованию межмолекулярного электронно-колебательного переноса энергии (E—V-перенос) [87—89]. В этом явлении, механизм которого далеко еще не ясен, электронно-возбужденный атом в столкновениях с молекулой отдает свою энергию на возбуждение молекулярных колебаний, причем иногда с довольно высокими вероятностью и селективностью. Эффективность такого преобразования энергии зависит прежде всего от точности резонанса между возбужденным электронным уровнем атома и не слишком высоко возбужденным колебательным уровнем молекулы. Поэтому атом брома в электронном состоянии $4^2P_{1/2}$ с энергией 3685 см$^{-1}$, выбранный авторами работ [87—89] в качестве донора энергии, — хороший партнер в процессе электронно-колебательного переноса энергии.

Атомы Br $(4^2P_{1/2})$ с высоким выходом образуются при фотодиссоциации молекул Br_2 под действием излучения в зелено-голубом участке видимого диапазона спектра, так что условия для более или менее эффективного электронно-колебательного переноса энергии могут быть созданы при фотолизе смесей брома с подходящими молекулами с помощью достаточно интенсивной импульсной лампы. Среди активных сред, генерационные свойства которых изучены в условиях накачки при импульсном ламповом фотолизе [87—89, 91], система Br_2+CO_2 — одна из самых удачных. Это объясняется малым дефектом резонанса в процессе $Br(4^2P_{1/2})+CO_2(00^00)\longrightarrow Br(4^2P_{3/2})+CO_2(10^01)-30$ см$^{-1}$, достаточно большой его скоростью ($\sim 3{,}7\cdot 10^3$ с$^{-1}\cdot$Па$^{-1}$) и эффективностью (около 40% столкновений в единицу времени приводят

к колебательному возбуждению молекул) [89, 90], а также отсутствием конкурирующих фотохимических реакций. Диоксид углерода не реагирует с атомным бромом, а атомы брома после дезактивации рекомбинируют с образованием исходной молекулы Br_2, так что активная среда остается стабильной в течение длительного времени. Быстрая колебательная релаксация уровня 10^01, протекающая со скоростью $\sim 3\cdot 10^4$ с$^{-1}\cdot$Па$^{-1}$ [71], приводит к эффективному заселению долгоживущего уровня 00^01 и генерации излучения на переходах в полосе 00^01—10^00 около 10,6 мкм. Несмотря на неблагоприятное соотношение скоростей заселения и релаксации уровня 10^01 в молекуле CO_2, удается так выбрать условия эксперимента (разбавление смеси буферным газом — гелием, подбор парциальных давлений), что становится возможной генерация излучения и на колебательно-вращательных переходах в полосе 10^01—10^00 с длинами волн вблизи 4,3 мкм. В этой системе осуществлены дискретная перестройка частоты излучения в диапазоне 1180—2360 см$^{-1}$ и генерация в области 14 мкм [88, 89] (см. рис. 5.5).

Генерация ИК-излучения в схеме с возбуждением активных молекул в результате электронно-колебательного переноса энергии от атомов брома получена также при импульсном ламповом фотолизе смесей брома с HCN, H_2O и NO [87—89, 91].

Энергетические параметры ИК-лазеров с оптической накачкой пока не очень высоки. Во многом они определяются генерационными характеристиками источника накачки (чаще всего CO_2-лазера). Накачка осуществляется, как правило, импульсными перестраиваемыми по частоте лазерами, с энергией излучения на отдельных переходах в колебательно-вращательных полосах, редко достигающей 10 Дж, а в большинстве случаев составляющей около 1 Дж. Из-за этого, в частности, энергия импульса излучения ИК-лазера с оптической накачкой лежит в диапазоне от сотых долей до сотен мДж (в лучших случаях, например в лазере на NH_3, она составляет ~ 1 Дж [63]), а мощность — от сотен Вт до сотен кВт.

Излучение лазеров этого вида, как и излучение накачки, линейно поляризовано, причем взаимная ориентация плоскостей поляризации возбуждающего и генерируемого излучений определяется теми же правилами, что и в случае генерации ДИК-излучения (см. разд. 5.2).

Как следует из сказанного выше и данных табл. 5.2, активные сре́ды ИК-лазеров с оптической накачкой — это простые соединения, большинство из которых является газами при нормальных условиях. К настоящему времени накоплено уже достаточно много сведений о взаимодействии различных колебаний, характеристиках релаксационных процессов, интенсивностях колебательно-вращательных переходов в простых молекулах. Это позволяет выбирать в качестве активных лазерных сред или их компонентов молекулы, спектрально-люминесцентные свойства которых в боль-

Таблица 5.2. Длины волн лазеров инфракрасного диапазона с оптической накачкой

Активная среда лазера	Длина волны излучения, мкм	Переход	Вид накачки* и литература
CO_2	4,3	$10^{0}1$—$10^{0}0$	а), б), в)
	10,6	$00^{0}1$—$10^{0}0$	б), в), г), д), е)
	14,1	$10^{0}1$—$01^{1}1$	б)
	16,2	$02^{0}0$—$01^{1}0$	ж)
$^{12}C^{16}O^{18}O$	16,6—17	$00^{0}1$—$01^{1}1$ и $02^{0}0$—$01^{1}0$	в)
$^{12}C^{18}O_2$	17,3—18,1	$02^{0}1$—$01^{1}1$ и $02^{0}0$—$01^{1}0$	в)
CF_4	15,3—16,3	$\nu_2+\nu_4 \longrightarrow \nu_2$	г) [59—67]
CF_3I	13,6	$\nu_2+\nu_3 \longrightarrow \nu_3$	г) [61]
CH_3F	9,8	$2\nu_3 \longrightarrow \nu_3$, $^{Q}P_1$ (4)	з)
C_2H_2	8	$0100^{0}0^{0}$—$0000^{0}1^{1}$	д)
C_2D_2	17,4—20,4	$\nu_4+\nu_5 \longrightarrow \nu_4$	г) [68]
C_2H_4	10,5—11	ν_7, $^{R}P_2$ (10)	и)
OCS	8,2—8,5	$00^{0}1$—$10^{0}0$	д), к)
	19	$2\nu_2 \longrightarrow \nu_2$, P (5) и Q (4)	г) [75, 76]
$O^{13}CS$	8,7	—	к)
HCN	3,9	001—010	б)
	8,5	001—100	б)
CS_2	6,6	$10^{0}1$—$10^{0}0$	к)
	11,5	$00^{0}1$—$10^{0}0$	д)
NH_3	11—33,3	$\nu_2 \longrightarrow 0$, P-ветвь	г), и), [61, 63, 79, 80]
	16	$2\nu_2 \longrightarrow \nu_2$	з) [93, 94]
NOCl	16,4—17	$\nu_2+\nu_3 \longrightarrow \nu_3$	и) [61]
N_2O	10,5—10,9	$00^{0}1$—$10^{0}0$	б) [91], д), ж) [95]
NO	5,5	$2\nu \longrightarrow \nu$	б) [91]
H_2O	7,1—7,7; 16,9	$2\nu_2 \longrightarrow \nu_2$	б) [91]
SiH_4	7,9—8,0	—	д)
SF_6	15,9	$2\nu_3 \longrightarrow \nu_2+\nu_4$	и) [96]

* а) Параметрический генератор света с иакачкой излучением второй гармоннки неоднмового лазера, $\lambda_и \approx 2{,}7$ мкм [71].

б) Импульсиая лампа, $\lambda_н > 440$ нм, $+E-V$-переиос энергии от Br ($4^2P_{1/2}$) [87—89].

в) HF-Лазер, $\lambda_н \approx 2{,}8$ мкм [70].

г) CO_2-Лазер, $\lambda_н \approx 9{,}6$ мкм [69].

д) Вторая гармоника CO_2-лазера, $\lambda_н \approx 4{,}8$ мкм, $+V-V$-перенос энергин от CO [85, 86].

е) HBr-Лазер, $\lambda_н \approx 4{,}2$ мкм [81].

ж) HBr-Лазер+стимулнрование CO_2-лазером, $+V-V$-перенос энергин от HBr иа CO_2 [82, 84].

з) Два CO_2-лазера, $\lambda'_н \approx 9{,}50$, $\lambda''_н \approx 9{,}64$ мкм [36].

и) CO_2-Лазер, $\lambda_н \approx 10{,}6$ мкм [78].

к) Вторая гармоника CO_2-лазера, $\lambda_н \approx 4{,}8$ мкм [86].

шей или меньшей степени удовлетворяют некоторым основным теперь очевидным требованиям, таким, например, как требование более высокой для нижнего, чем для верхнего рабочего уровня, скорости релаксации. Это позволяет также определить нужные условия эксперимента — состав, давление и температуру смеси, длительность и интенсивность импульса излучения накачки, параметры оптического резонатора и т. п. Что касается многоатомных молекул, то такие сведения для них практически отсутствуют. Опубликована, по-видимому, единственная пока работа [92], в которой сообщается о генерации когерентного ИК-излучения с длиной волны 17,39 мкм сложной органической молекулой (половой аттрактант одного из насекомых) в твердой матрице из пчелиного воска, возбуждаемой видимым излучением импульсной лампы. Работа выполнена в связи с ранее высказанной ее автором гипотезой о важной роли ИК- и ДИК-излучения в механизмах передачи и восприятия запаха насекомыми. Подтверждение результатов этой работы и их интерпретации в других лабораториях явилось бы важным стимулом в развитии исследований возможностей и особенностей генерации ИК- и ДИК-излучения многоатомными молекулами.

5.4. ГЕНЕРАЦИЯ ИЗЛУЧЕНИЯ НА ЭЛЕКТРОННО-КОЛЕБАТЕЛЬНЫХ ПЕРЕХОДАХ

Длинноволновые электронные переходы с поглощением излучения или его испусканием (флуоресценция) в органических молекулах расположены в зависимости от сложности последних в спектральном диапазоне примерно от 0,15 до 1,5 мкм. Флуоресцентный переход осуществляется между первым синглетным возбужденным S_1 (2) и основным S_0 (1) электронным состояниями молекул (рис. 5.7), причем, в отличие от колебательно-вращательных спектров, правилами отбора разрешены электронно-колебательные переходы (для данной колебательной моды) между отдельным колебательным уровнем S_1-состояния и всеми другими колебательными уровнями основного состояния S_0. Поэтому при термодинамически равновесном распределении молекул по колебательным (колебательно-вращательным) уровням в S_1- и S_0-состояниях сравнительно легко может быть получена инверсия заселенностей и генерация излучения на переходах между низшими колебательными уровнями S_1-состояния и возбужденными колебательными уровнями S_0-состояния. Решающим для получения генерации излучения на флуоресцентных электронно-колебательных переходах явилось то обстоятельство, что такое равновесное распределение молекул достигается после акта возбуждения за промежуток времени (10^{-11}—10^{-12} с), значительно более короткий, чем время жизни флуоресцентного S_1-состояния (10^{-8}—10^{-9} с). Это справедливо для молекул в конденсированной фазе (растворы), а в случае сложных многоатомных молекул — и для газовой

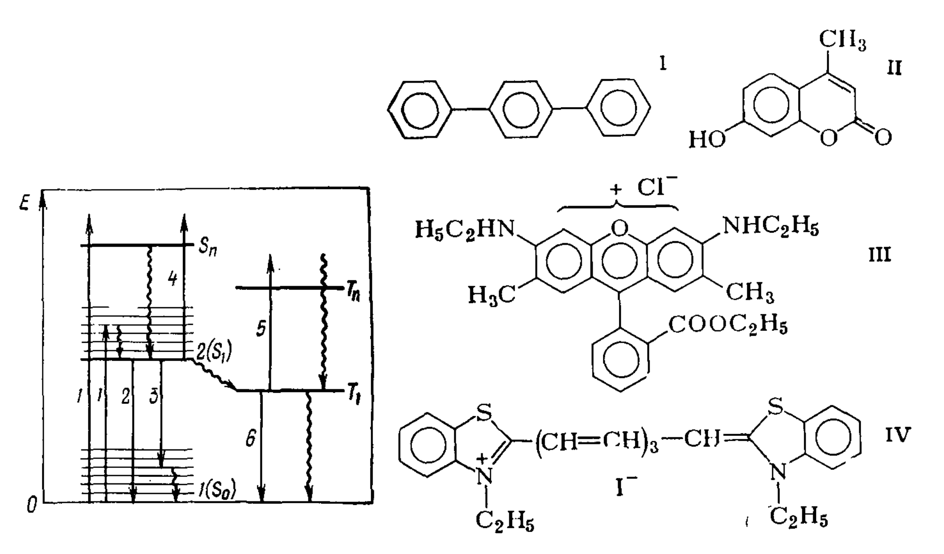


Рис. 5.7.

Электронные уровни и спектральные переходы в молекулах сложных органических соединений и примеры активных сред ЛОС (*S* — синглетные, *T* — триплетные уровни):

1 — поглощение; *2* — флуоресценция; *3* — генерация; *4* — наведенное синглет-синглетное поглощение; *5* — наведенное триплет-триплетное поглощение; *6* — фосфоресценция (волнистыми стрелками обозначены безызлучательные переходы). I — *п*-Терфенил, $\lambda_г \approx 340$ нм; II — 4-метилумбеллиферон, $\lambda_г \approx 450$ нм; III — родамин 6G; $\lambda_г \approx 580$ нм; IV — производное тиакарбоцианиниодида, $\lambda_г \approx 815$ нм.

фазы при давлениях, достаточных для получения нужной инверсии заселенностей рабочих уровней. К настоящему времени реализованы как лазеры на растворах органических соединений (ЛОС), так и на их пара́х. Сказанное ниже относится в основном к ЛОС, хотя некоторые общие положения справедливы и для газовой фазы.

Спектр флуоресценции сложной органической молекулы, состоящей из множества уширенных по различным причинам (столкновения, быстрые релаксационные процессы, межмолекулярные взаимодействия) и перекрывающихся электронно-колебательно-вращательных линий является сплошным, иногда с более или менее выраженной колебательной структурой, иногда без ее признаков. Поэтому частота спектрально суженного в селективном резонаторе излучения лазера на электронно-колебательных переходах может быть непрерывно перестроена в пределах значительной части широких полос флуоресценции. Это чрезвычайно ценное свойство привлекло большое внимание исследователей, что обеспечило быстрое развитие техники и технологии ЛОС и очень широкий круг их применений.

Свойства, эксперимент, теория и техника ЛОС детально рассмотрены в целом ряде специальных обзоров [97—103], поэтому здесь кратко обсуждены лишь основные сведения о ЛОС.

Рассматривая рабочий переход в ЛОС как переход между двумя уширенными электронными уровнями, т. е. уровнями $2(S_1)$ и $1(S_0)$ с их колебательными подуровнями (см. рис. 5.7), можно получить [97] для коэффициента усиления выражение

$$K_{ус}(\nu) = \sigma_{21}(\nu)\{n_2 - n_1 \exp[-h(\nu_{00} - \nu)/kT]\} \qquad (11)$$

где $\sigma_{21}(\nu)$ определяется формулой (3); n_2 и n_1 — заселенности уровней S_1 и S_0; ν_{00} — частота чисто электронного 0—0-перехода. Из (11) следует, что при $\nu < \nu_{00}$, т. е. для частот полосы флуоресценции, для получения усиления излучения не обязательна инверсия полных заселенностей электронных уровней 2 и 1.

Коэффициенты усиления в растворах органических соединений могут достигать очень высоких значений. Так, у молекул с параметрами, типичными для некоторых хорошо флуоресцирующих в видимой области спектра органических красителей, с $A_{21} \approx 2 \cdot 10^8$ с$^{-1}$, $\nu_{фл} \approx 17\,900$ см$^{-1}$, $\Delta\nu_{фл} \approx 1350$ см$^{-1}$, из (4) следует, что $\sigma_{21} \approx 3 \cdot 10^{-16}$ см^2. Тогда при условии, что в S_1-состояние переведено всего около 5% молекул растворенного вещества в растворе с концентрацией $\sim 10^{-3}$ *М*, $\nu_{00} - \nu \approx \Delta\nu_{фл}$ и нет потерь усиливаемого излучения, по формуле (11) получаем $K_{ус} \approx 9$ см$^{-1}$ и усиление ~ 40 дБ/см.

Следует отметить, что экспериментально наблюдались даже значительно более высокие значения усиления (например, 230 дБ/см при усилении слабого оптического сигнала в растворе родамина 6G [104] — одной из лучших активных сред ЛОС видимого диапазона спектра). Хотя для получения высоких коэффициентов усиления достаточно перевести в возбужденное электронное S_1-состояние незначительную долю общего числа активных частиц, из-за малого времени жизни этого состояния (1—10 нс) необходима высокая скорость возбуждения молекул, т. е. использование весьма мощных источников оптической накачки — лазеров различных типов или излучения жесткого импульсного газового разряда. Выходные параметры современных лазеров таковы, что для многих соединений возможно осуществление не только импульсного, но и непрерывного, стационарного режима генерации.

Большое (и притом весьма нежелательное) влияние на работу ЛОС оказывают молекулы, перешедшие из S_1-состояния в долгоживущее триплетное T_1-состояние (см. рис. 5.7). Накопление молекул на триплетном уровне приводит к уменьшению числа рабочих частиц в канале S_0—S_1, а из-за обеднения при этом заселенности основного уровня — к снижению эффективности накачки, к росту потерь усиливаемого излучения флуоресценции и возбуждающего излучения на возможное поглощение триплетными молекулами, к увеличению вероятности фотохимического распада

активной среды. Таким образом, в активных молекулах должна быть низкой эффективность безызлучательной интеркомбинационной синглет-триплетной конверсии $S_1 \rightsquigarrow T_1$. Для соединений с коротковолновой флуоресценцией (энергия уровня выше 25 000 см$^{-1}$) это требование фактически эквивалентно (в отсутствие возможных конкурирующих с интеркомбинационной конверсией фотохимических процессов) требованию высокого квантового выхода флуоресценции $\eta_{фл}$, так как энергетический зазор S_0—S_1 велик, и внутренняя безызлучательная конверсия, которая может привести к снижению $\eta_{фл}$, в растворах практически отсутствует [105]. Для соединений с низкой энергией S_1-состояния, ~8000—12 000 см$^{-1}$, и длинноволновой флуоресценцией малое значение $\eta_{фл}$ можно иногда объяснить эффективной внутренней конверсией $S_1 \rightsquigarrow S_0$. В этом случае при достаточно мощной накачке может быть достигнут порог генерации. Поглощение излучения флуоресценции или накачки электронно-возбужденными триплетными или синглетными молекулами (наведенное поглощение), спектр которого всегда перекрывается со спектром флуоресценции [106], приводит к существенному ухудшению генерационных параметров ЛОС. В частности, если сечения поглощения молекулами в S_1-состоянии излучения с длинами волн в полосе флуоресценции больше сечений вынужденного испускания на тех же длинах волн, то, очевидно, генерация вообще невозможна. Предельная величина отношения этих сечений, когда молекула не может генерировать излучение, возрастает от 1 до 3, если дипольные моменты переходов наведенного синглет-синглетного поглощения и флуоресценции молекул ортогональны и затруднена или отсутствует вращательная диффузия молекул (т. е. в вязких или твердых растворах) [107].

Анализ спектрально-люминесцентных и фотохимических свойств органических соединений приводит к выводу, что активными средами ЛОС могут быть соединения, молекулы которых имеют низшие возбужденные электронные S_1- и T_1-состояния одной и той же электронной природы, а именно, уровни $\pi\pi^*$- и $(\pi l)\pi^*$-типов. Это молекулы ароматических, гетероароматических соединений, красителей с более или менее развитой сопряженной системой π-электронов, в которую могут входить также неподеленные электронные пары гетероатомов. В систематике молекул по спектрально-люминесцентным свойствам [108] они относятся к нескольким классам V спектрально-люминесцентного типа молекул.

Активные среды ЛОС могут быть жидкими, твердыми и газообразными. Твердые растворы (в полимерных матрицах, замороженные растворы, примесные молекулярные кристаллы) из-за недостаточно высокого оптического качества, неудовлетворительных тепловых свойств и недостаточной фотохимической устойчивости активных молекул не могут пока конкурировать с жидкими активными средами, хотя ведутся, и не без успеха [109], поиски приемлемых по свойствам твердых матриц. Генерация излучения в пара́х органических соединений была осуществлена спустя 7 лет [110] после появления первых ЛОС [111—113] и с тех пор изучается довольно интенсивно [103, 114—116]. Активные среды ЛОС в газовой фазе (сейчас их уже около трех десятков [103, 117]) представляют большой интерес прежде всего с точки зрения возможности использования неоптической накачки ЛОС, например электронного удара в газовом электрическом разряде [118] или облучения среды импульсным пучком электронов [119].

Спектрально-люминесцентные и фотохимические свойства, характеристики наведенного синглет-синглетного и триплет-триплетного поглощения молекул позволяют установить границы спектрального диапазона прямой оптической генерации ЛОС примерно в 300 и 1300 нм. Обе границы, и коротковолновая [120] и длинноволновая [121], почти достигнуты. Растворы n-терфенила (см. рис. 5.7), генерирующего излучение с длиной волны около 340 нм (в максимуме полосы усиления) как при лазерной [120], так и при ламповой [122, 123] накачках, и вплоть до 322 нм при перестройке [124], до сих пор остаются самой эффективной активной средой наиболее коротковолновых ЛОС.

По мере дальнейшего продвижения в коротковолновую область спектра становятся все более жесткими требования, предъявляемые как к активным молекулам, так и к источникам накачки. Помимо высокого квантового выхода флуоресценции и достаточно интенсивного поглощения на длинах волн излучения накачки, молекула должна иметь сечение вынужденного испускания на разрешенном флуоресцентном переходе выше $0{,}5 \cdot 10^{-17}$ см^2 [106], а источник накачки из-за быстрого [пропорционально кубу частоты, см. формулу (1)] возрастания при таком продвижении вероятности спонтанного излучения должен обеспечивать все большую скорость накачки. Поэтому попытки [100, 106, 125] получить генерацию в диапазоне 340—300 нм не привели к успеху. Лишь недавно при накачке растворов фенилбензоксазола мощными лазерными импульсами очень короткой длительности (2,5 нс или 25 пс) удалось возбудить генерацию на двух длинах волн, 330 и 345 нм (одновременно) [126], что, однако, не меняет сложившейся ситуации. Следует заметить, что вблизи 300 нм флуоресцируют уже довольно сложные органические соединения. Простые соединения, например насыщенные углеводороды, флуоресцирующие с низким квантовым выходом в более коротковолновой области спектра, непригодны для генерации излучения при оптической накачке [100, 106].

Дальнейшее продвижение в длинноволновую сторону спектра из-за ухудшения флуоресцентных и фотохимических свойств молекул также сопряжено со значительными трудностями, хотя известны определенные пути улучшения этих свойств для полиметиновых красителей [127] — единственного пока класса органических соединений, обеспечивающих генерацию ИК-излучения на электронно-колебательных переходах.

В пределах установленных границ в настоящее время могут генерировать излучение уже несколько сот различных органических соединений [101, 128, 129], так что можно считать, что этот спектральный диапазон целиком заполнен линиями генерации. Такое обилие длин волн генерации ЛОС, доступность и дешевизна многих активных сред являются одним из ценных свойств лазеров этого типа.

Полуширина спектров флуоресценции сложных органических соединений имеет значения порядка 50—100 нм. Поэтому, если попадающие в полосу усиления (флуоресценции) и изменяющиеся по спектру потери (наведенное поглощение, поглощение продуктов возможных фотохимических реакций и др.) малы, генерация в многомодовом режиме будет происходить на частотах в более или менее широком диапазоне (обычно 5—15 нм) вблизи максимума полосы усиления. Ширина полосы генерации определяется формой полосы усиления, остротой ее максимума, уровнем накачки, свойствами резонатора и может достигать почти 60 нм [130]. В случае, когда в резонаторе ЛОС предусмотрено подавление паразитных интерференционных эффектов, полоса генерации выглядит как сплошная, поскольку в ее пределах укладывается очень большое число поперечных и продольных мод с малыми межмодовыми частотными интервалами.

Для осуществления селекции мод, получения спектрально-узкой линии генерации ЛОС и ее перестройки было предложено множество методов, из которых наибольшее распространение получили селекция и перестройка с помощью дифракционной решетки, призмы, эталона Фабри — Перо и интерференционных фильтров. С помощью какого-либо одного из этих селекторов обычно не удается осуществить режим генерации на нескольких или на единственной продольной моде. Однако комбинации нескольких однотипных или различных селективных элементов в резонаторах (см. рис. 5.1) с тщательной механической и температурной стабилизацией позволяют получить узкие и стабильные (а при соответствующей синхронизации работы селекторов перестраиваемые) по частоте линии генерации.

Особое место среди методов сужения и перестройки спектра генерации ЛОС занимает использование так называемой распределенной обратной связи. В этом случае в самой активной среде создается пространственно-периодическая структура, возникающая в результате модуляции показателя преломления среды при интерференции двух падающих на нее под определенными углами и пересекающихся когерентных лучей накачки. Брэгговское отражение излучения флуоресценции активной среды от такой протяженной пространственной структуры с данным периодом эффективно лишь для узкого (обычно $\approx 0{,}01$ нм) участка спектра. Таким образом, ЛОС генерирует излучение с узким спектром без применения в резонаторе специальных селективных элементов. При изменении угла пересечения интерферирующих лучей накачки изменяются период модуляции показателя преломления активной среды и длина волны резонансного пика отражения — так осуществляется плавная перестройка длины волны генерации. ЛОС с распределенной обратной связью достаточно глубоко изучены теоретически и экспериментально [131] и являются простыми компактными устройствами с высокими выходными параметрами.

Не слишком узкая ($\approx 0{,}05$ нм) линия генерации ЛОС может быть перестроена в спектральном диапазоне шириной вплоть до нескольких десятков нанометров без смены активной среды. Представляет интерес дальнейшее увеличение диапазона плавной перестройки. С этой целью применяются два способа. Первый состоит в том, что используется сложная активная среда — смешанный раствор двух (или более) органических соединений, выбранных так, чтобы спектр поглощения одного по возможности слабо перекрывался со спектром флуоресценции другого и чтобы они имели различный стоксов сдвиг спектра флуоресценции. Другой метод заключается в использовании в качестве активного вещества неустойчивых в основном состоянии продуктов фотохимических реакций, которые претерпевает возбужденная молекула. Спектры образующихся продуктов часто сдвинуты в длинноволновую сторону по отношению к спектру флуоресценции исходных молекул.

Тщательно подбирая растворитель, можно обеспечить сосуществование в возбужденном растворе одного или нескольких продуктов фотореакций, нейтральной и ионизованной форм молекулы в концентрациях, достаточных для получения широкой суммарной полосы усиления. ЛОС с очень широким диапазоном плавной перестройки частоты генерации, полученным таким способом, описал Шенк и др. [132]: в различных участках диапазона генерировали молекула 4-метилумбеллиферона (см. рис. 5.7) и продукты химических реакций этой молекулы, протекающих в основном и возбужденном состояниях. В [133] приведен состав растворителя для этого соединения, в котором ширина полосы усиления в спектре составляет исключительно большое значение — 225 нм (от 375 до 600 нм). Известны и другие системы с аналогичными свойствами (например, [130]).

Большая ширина полосы усиления в активных средах позволяет осуществить специальный режим генерации, когда ЛОС генерирует одновременно достаточно разнесенные по частоте независимо перестраиваемые две (или более) линии излучения.

Перестраиваемое по частоте когерентное излучение может быть получено и за пределами упомянутого выше спектрального диапазона прямой оптической генерации ЛОС путем преобразования их излучения методами нелинейной оптики (генерация высших гармоник, получение суммарных и разностных частот, использование стоксова и антистоксова вынужденного комбинационного рассеяния разных порядков в водороде или других средах, накачка параметрических генераторов света). Пока это наиболее эф-

фективный путь получения такого излучения в некоторых областях спектра (например, 330—180 нм).

Среди лазеров различных типов ЛОС с их широкими полосами генерации в многомодовом режиме особенно пригодны для получения ультракоротких световых импульсов при фазовой синхронизации мод, осуществляемой путем внесения в резонатор лазера потерь, промодулированных по амплитуде с периодом, равным времени одного полного циклического пробега излучения в резонаторе. Длительность формируемых импульсов связана с числом мод излучения с синхронизованными фазами. Например, если бы удалось синхронизировать фазы всех $\sim 10^5$ продольных мод излучения ЛОС с резонатором длиной 40 см [формула (10)], укладывающихся в полосу генерации шириной ~ 40 нм ($\Delta\nu_г \approx \approx 4\cdot 10^{13}$ Гц) вблизи 560 нм, то можно было бы получить импульсы с длительностью $\tau_и \approx 1/\Delta\nu_г = 2{,}5\cdot 10^{-14}$ с. Однако все моды синхронизовать не удается. Число синхронизованных мод определяется свойствами резонатора, модулятора потерь, активной среды и в лучших случаях составляет несколько тысяч. Наименьшая длительность световых импульсов составляет сейчас $2\cdot 10^{-13}$ с [134]. Ультракороткие импульсы в ЛОС получены методами активной или пассивной синхронизации мод. В последнем случае в качестве модулятора потерь в резонаторе лазера обычно применяются так называемые просветляющиеся растворы, т. е. растворы органических соединений, поглощение которыми генерируемого излучения падает с ростом его интенсивности. Процесс пассивной фазовой синхронизации мод можно существенно ускорить (а значит, и улучшить), в частности, в ЛОС с ламповой накачкой [135, 136], если в отличие от обычного метода использовать в качестве пассивного модулятора раствор органического соединения, в котором под действием лазерного излучения, моды которого синхронизуются, возбуждается собственная генерация.

Очень большой интерес представляют ЛОС с синхронизацией мод, работающие в непрерывном режиме. Такие ЛОС испускают непрерывный цуг ультракоротких импульсов, частота следования которых задается оптической длиной резонатора, причем длина волны излучения может перестраиваться в широком диапазоне спектра без срыва синхронизации мод [137].

Эффективность преобразования энергии накачки в энергию генерируемого излучения (при, как правило, высоком квантовом к. п. д. $\eta \geqslant 0{,}6$) в ЛОС с лазерной накачкой достигает десятков процентов (табл. 5.3). Полный к. п. д. таких ЛОС из-за малого к. п. д. лазеров накачки, конечно, очень низок и не превышает сотых или десятых долей процента. Поэтому особый интерес представляют ЛОС с ламповой накачкой. На эффективность ЛОС с ламповой накачкой большое влияние, в отличие от случая накачки короткими лазерными импульсами, оказывают потери энергии генерации и накачки на триплет-триплетное поглощение, термические и акустические искажения оптической однородности резонатора,

полнота использования излучения ламп накачки. Существенно улучшает энергетические свойства ЛОС с ламповой накачкой (а также непрерывных ЛОС с лазерной накачкой) применение удачно подобранных добавок к раствору активного вещества — тушителей триплетного состояния и детергентов, препятствующих образованию нефлуоресцирующих ассоциатов активных молекул в водных растворах, которые обладают значительно лучшими тепловыми свойствами, чем растворы в органических растворителях. «Согласование» спектра излучения ламп накачки со спектрами поглощения активных сред с помощью оптических фильтров и световых трансформаторов, при котором уменьшается фотохимический распад среды и вредный ее разогрев, оптимизация геометрии взаимного расположения лампы и активной среды также улучшают энергетические характеристики ЛОС. Наилучшие результаты получены при использовании коаксиальных систем — ламп и кювет, когда кювета с раствором располагается в полости цилиндрической лампы или, наоборот, прямая импульсная лампа — в полости цилиндрической кюветы с активной средой (табл. 5.3).

Состояние поляризации излучения ЛОС зависит от относительной ориентации дипольных моментов переходов с поглощением и испусканием в активной молекуле, времени ее жизни в возбужденном состоянии, времени вращательной ориентационной релаксации молекул, от поляризации лазерного излучения накачки и при поперечной накачке (см. рис. 5.1) — от ориентации электрического вектора излучения накачки относительно оптической оси резонатора ЛОС. При поперечной накачке ЛОС излучением, линейно-поляризованным перпендикулярно оси резонатора, степень поляризации излучения ЛОС в большинстве случаев очень велика и составляет 0,9—1. При поперечной накачке излучением, поляризованным вдоль оси резонатора, излучение ЛОС полностью деполяризовано. При промежуточной ориентации электрического вектора излучения накачки относительно оси резонатора степень поляризации излучения ЛОС сильно зависит от добротности резонатора, превышения уровня накачки над порогом генерации и т. д. На степени поляризации вынужденного излучения небольших по размерам молекул существенно сказывается вращательная деполяризация, так что высокая степень поляризации наблюдается только в вязких растворах. При продольной накачке ЛОС (см. рис. 5.1) поляризация генерируемого излучения совпадает с поляризацией излучения накачки. Как обычно, поляризацией излучения ЛОС можно управлять с помощью поляризующих элементов (призма Глана, пластинка под углом Брюстера и т. п.), помещенных в резонатор.

Достаточно полное представление о современном состоянии исследований и разработок ЛОС дают полученные к настоящему времени лучшие генерационные параметры лазеров этого типа, собранные вместе и приведенные в табл. 5.3. Понятно, что отдель-

*Таблица 5.3. Экстремальные генерационные параметры лазеров на растворах органических соединений**

Генерационный параметр			Примечания	Литература
Длина волны излучения при лазерной накачке	имп.	мин. **322 нм	*n*-Терфенил в ЦГ	[124]
		макс. **1285 нм	ДНТПП в ДМСО	[121]
	непр.	мин.** 403 нм	Натрийсульфобистирил в ЭГ с этанолом	[138]
		макс.** 1020 нм	IR-143 в ЭГ с ДМСО	[139]
Длина волны излучения при ламповой накачке		мин.** 330 нм	*n*-Терфенил в ЦГ	[123]
		макс. 972 нм	IR-143 в ДМСО, центр полосы генерации	[140]
Длина волны излучения при преобразовании методами нелинейной оптики		мин.** 120,3 нм	Умножение и сложение частот	[141]
		макс.** 5 мм	Разностная частота двух ЛОС	[142]
Диапазон плавной перестройки длины волны излучения без смены активной среды		391—567 нм (176 нм)	4-МУ в подкисленном этаноле, лазерная накачка	[132]
Спектральная ширина линии излучения при лазерной накачке	мин.	1 кГц $3\cdot10^{-8}$ см$^{-1}$ 10^{-7} нм	Непр. ЛОС на Р6Ж в ЭГ	[143]
	макс.	2300 см$^{-1}$ 57 нм	Имп. ЛОС на 3-АФ в изобутаноле	[130]
при ламповой накачке	мин.	4 МГц $1{,}3\cdot10^{-4}$ см$^{-1}$ $5\cdot10^{-4}$ нм	Р6Ж в воде с добавкой детергента	[144]
Энергетический к.п.д. при лазерной накачке		имп. 70%	Р6Ж в изоамиловом спирте	[145]
		непр. 36%	Р6Ж в воде с добавками детергентов и тушителя триплетов	[146]
при ламповой накачке		1,7%	Р6Ж в этаноле, полостная кювета	[147]
Энергия излучения в импульсе при ламповой накачке		400 Дж	Р6Ж в этаноле, коаксиальная лампа	[148]
Пиковая мощность в импульсе при лазерной накачке		1 ГВт	Р6Ж в этаноле, одиночный пикосекундный импульс	[149]
при ламповой накачке		40 МВт	Р6Ж в этаноле, коаксиальная лампа	[148]
Средняя мощность при ламповой накачке в режиме повторяющихся импульсов		109 Вт	Р6Ж, частота повторения импульсов до 50 Гц	[150]
Мощность при лазерной накачке в непрерывном режиме		12 Вт	Р6Ж в воде с добавками, накачка 120 Вт	[151]
Спектральная плотность мощности и энергии излучения с учетом его угловой расходимости		700 МВт/(МГц·ср) 13 кДж/(МГц·ср)	Р6Ж, инжекция узкополосного лазерного излучения в усилители с накачкой импульсными лампами	[152] [153]
Длительность импульса		мин. $2\cdot10^{-13}$ с	Р6Ж в ЭГ, непр. режим генерации с синхронизацией мод	[134]
		макс. $5{,}5\cdot10^{-4}$ с	Р6Ж в этаноле с добавкой тушителя триплетов	[154]

* Сокращения в таблице: имп. — импульсный; непр. — непрерывный; ЦГ — циклогексан; ДНТПП — 3,3′-диэтил-9,11,15,17-тетранеопентилен(5,6,5′,6′-тетраметокси)тиапентакарбоцианин перхлорат; ДМСО — диметилсульфоксид; ЭГ — этиленгликоль; IR-143 — 11-дифениламино-3,3′-диэтил-10,12-этилен-4,5; 4′,5′-дибензотиатрикарбоцианин перхлорат; 4-МУ — 4-метилумбеллиферон; Р6Ж — родамин 6Ж (имеется в виду родамин 6G); 3-АФ — 3-аминофталимид; ср — стерадиан.

** Граница диапазона перестройки длины волны.

ный ЛОС не может обладать такими высокими выходными параметрами одновременно. Однако для решения конкретной научной задачи всегда может быть выбран лазер с нужным экстремальным параметром или с основными параметрами, удовлетворяющими неким компромиссным требованиям.

Среди лазеров на основе органических соединений с оптической накачкой наиболее глубоко изучены лазеры на электронных переходах в сложных органических молекулах. В результате техника ЛОС достигла весьма высокого уровня развития, необходимого при использовании таких сложных устройств, как лазеры, а ценные свойства ЛОС обеспечили им очень широкий круг применений в различных физико-химических исследованиях. Применение ЛОС прежде всего в спектроскопии, фотохимии, в исследованиях селективного воздействия лазерным излучением на вещество привело к возникновению или существенному развитию принципиально новых методов исследования, таких как двухфотонная спектроскопия, свободная от доплеровского уширения, многофотонная резонансная ионизационная спектроскопия, спектроскопия когерентного антистоксова комбинационного рассеяния, внутрирезонаторная абсорбционная спектроскопия и др. Рассмотрению

этих и других чрезвычайно плодотворных применений специально посвящен целый ряд недавних публикаций (см., например, [86, 101, 155—162]).

Быстрое развитие в последние годы исследований в области лазеров ИК- и ДИК-диапазонов спектра, несомненно, приведет к существенному увеличению масштабов использования этих лазеров, которые уже сейчас с успехом применяются в исследованиях лазерного разделения изотопов, плазмы, в различных вариантах метода спектроскопии двойных резонансов. Следует заметить, что сама генерация вынужденного ИК- и ДИК-излучения может быть эффективным методом изучения свойств колебательных и вращательных состояний, кинетики релаксационных процессов в молекулах органических соединений, знание которых необходимо как для развития этой области квантовой электроники, так и для исследований, связанных с ИК-лазерной фотохимией и селективным воздействием лазерного излучения на вещество.

5.5. ЛИТЕРАТУРА

1. **Паркер С.** Фотолюминесценция растворов. М., Мир, 1972. 510 с.
2. **Hänsch T. W.** — Appl. Opt., 1972, v. 11, p. 895.
3. **Chang T. Y. e. a.** — **Opt. Comm,** 1970, v. 1, p. 423, 1117.
4. **Rosenbluh M. e. a.** — Appl. Opt., 1976, v. 15, p. 2635.
5. **Hodges D. T., Tucker J. R.** — Appl. Phys. Lett., 1975, v. 27, p. 667.
6. **Таунс Ч., Шавлов А.** Радиоспектроскопия. М., Издатинлит, 1959. 756 с.
7. **Bava E. e. a.** — Opt. Comm., 1977, v. 21, p. 46.
8. **Murphy J. S., Boggs J. E.** — J. Chem. Phys., 1967, v. 47, p. 4152.
9. **Evans D. E. e. a.** — Appl. Phys. Lett., 1975, v. 26, p. 630.
10. **Lipton K. S., Nicholson J. P.** — Opt. Comm., 1978, v. 24, p. 321.
11. **Chang T. Y.** — IEEE J. Quant. Electr., 1977, v. 13, p. 937.
12. **Heppner J., Weiss C. O., Plainchamp P.** — Opt. Comm., 1977, v. 23, p. 381.
13. **Wiggins J. D., Drozdowicz Z., Temkin R. J.** — IEEE J. Quant. Electr., 1978, v. 14, p. 23.
14. **Heppner J., Weiss C. O.** — Opt. Comm., 1977, v. 21, p. 324.
15. **Temkin R. J.** — IEEE J. Quant. Electr., 1977, v. 13, p. 450.
16. **Petochowski S. J. e. a.** — IEEE J. Quant. Electr., 1977, v. 13, **p. 476.**
17. **Drozdowicz Z., Lax B., Temkin R. J.** — Appl. Phys. Lett., 1978, v. 33, p. 154.
18. **Wiggins J. D., Drozdowicz Z., Temkin R. J.** — IEEE J. Quant. Electr., 1978, v. 14, p. 73.
19. **Drozdowicz Z. e. a.** — Appl. Phys., Lett., 1976, v. 28, p. 328.
20. **Brown F., Hislop P. D., Kronheim S. R.** — Appl. Phys. Lett., 1976, v. 28, p. 654.
21. **Semet A. e. a.** — Appl. Phys. Lett., 1976, v. 28, p. 659.
22. **Evans D. E. e. a.** — IEEE J. Quant. Electr., 1977, v. 13, p. 54.
23. **Drozdowicz Z. e. a.** — IEEE J. Quant. Electr., 1977, v. 13, p. 445.
24. **Brown F., Hislop P. D., Tarpinian J. O.** — IEEE J. Quant. Electr., 1977, v. 13, p. 745.
25. **Brown F., Kronheim S., Silver E.** — Appl. Phys. Lett., 1974, v. 25, p. 394.
26. **Bicanic D. D., Zuidberg B. F., Dynamus A.** — Appl. Phys. Lett., 1978, v. 32, p. 367.
27. **Fetterman H. R. e. a.** — Appl. Phys. Lett., 1978, v. 33, p. 151.
28. **Temkin R. J., Cohn D. R.** — Opt. Comm., 1976, v. 16, p. 213.
29. **Koepf G. A. e. a.** — IEEE J. Quant. Electr., 1978, v. 14, p. 333.
30. **Smith K.** — Computer Phys. Comm., 1978, v. 15, p. 85.
31. **Фесенко Л. Д., Дюбко С. Ф.** — Квант. электр., 1976, т. 3, с. 1549.
32. **Манита О. Ф.** — Укр. физ. журн., 1978, т. 23, с. 1015.
33. **Chang T. Y., Lin C.** — **J. Opt.** Soc. Amer., 1976, v. 66, p. 362.
34. **Duxbury G., Herman H.** — J. Phys. B: Atom and Mol. Phys., 1978, v. 11, p. 935.
35. **Prosnitz D. e. a.** — Appl. Phys. Lett., 1978, v. 32, p. 221.
36. **Дюбко С. Ф., Фесенко Л. Д., Баскаков О. И.** — Квант. электр., 1977, т. 4, с. 1522.
37. **Weiss C. O.** — IEEE J. Quant. Electr., 1976, v. 12, p. 580.
38. **Баскаков О. И. и др.** — Квант. электр., 1977, т. 4, с. 800.
39. **Ziegler G., Duerr U.** — IEEE J. Quant. Electr., 1978, v. 14, p. 708.
40. **Danielewicz E. J., Weiss C. O.** — IEEE J. Quant. Electr., 1978, v. 14, p. 705.
41. **Deroche J.-C.** — J. Mol. Spectr., 1978, v. 69, p. 19.
42. **Дюбко С. Ф. и др.** — Журн. прикл. спектр., 1975, т. 23, с. 317.
43. **Deroche J.-C., Betrencourt-Stirnemann C.** — Mol. Phys., 1976, v. 32, p. 921.
44. **Weiss C. O. e. a.** — IEEE J. Quant Electr., 1977, v. 13, p. 892.
45. **Henningsen J. O.** — IEEE J. Quant. Electr., 1977, v. 13, p. 435.
46. **Danielewicz E. J., Coleman P. D.** — IEEE J. Quant. Electr., 1977, v. 13, p. 485.
47. **Danielewicz E. J., Wess C. O.** — IEEE J. Quant. Electr., 1978, v. 14, p. 458.
48. **Grinda M., Weiss C. O.** — Opt. Comm., 1978, v. 26, p. 91.
49. **Дюбко С. Ф. и др.** — Радиофизика, 1975, т. 18, с. 1434.
50. **Дюбко С. Ф. и др.** — Квант. электр., 1976, т. 3, с. 1121.
51. **Danielewicz E. J., Weiss C. O.** — IEEE J. Quant. Electr., 1978, v. 14, p. 222.
52. **Дюбко С. Ф. и др.** — Журн. прикл. спектр., 1974, т. 20, с. 718.
53. **Malk E. G. e. a.** — IEEE J. Quant. Electr., 1978, v. 14, p. 544.
54. **Pankove J. I., Carlson D. E.** — Appl. Phys. Lett., 1977, v. 31, p. 450.
55. **Carter G. M.** — Appl. Phys. Lett, 1978, v. 32, p. 810.
56. **Проворов А. В., Чеботаев В. П.** — ДАН СССР, 1973, т. 208, с. 2.
57. **Голгер А. Л., Летохов В. С.** — Квант. электр., 1975, т. 2, с. 1508.
58. **Голгер А. Л., Летохов В. С.** — В кн.: Квантовая электроника, 1973, № 1(13), с. 30.
59. **Баранов В. Ю. и др.** — Квант. электр., 1978, т. 5, с. 940.
60. **Tiee J. J., Wittig C.** — Appl. Phys. Lett., 1977, v. 30, p. 420.
61. **Tiee J. J., Wittig C.** — J. Appl. Phys., 1978, v. 49, p. 61.
62. **Алимпиев С. С. и др.** Письма в ЖТФ, 1978, т. 4, с. 167.
63. **Tiee J. J., Wittig C.** — X Int. Quant. Electr. Conf., Digest of Techn. Papers, 1978, Paper K-10, p. 672.
64. **Stein A. e. a.** — Opt. Lett., 1978, v. 3, p. 97.
65. **Васильев Б. И., Грасюк А. З., Дядькин А. П.** — Тезисы докл. IX Всесоюзной конф. по когерентной и нелинейной оптике, 1978, ч. I, с. 67.
66. **Tiee J. J., Wittig C.** — Opt. Comm., 1978, v. 27, p. 377.
67. **Jones C. R., Telle J. M., Buchwald M. I.** — X Int. Quant. Electr. Conf., Digest of Techn. Papers, 1978, Paper K-7, p. 671.
68. **Rutt H. N., Green J. M.** — Opt. Comm., 1978, v. 26, p. 422.
69. **Балыкин В. И. и др.** — Квант. электр., 1974, т. 1, с. 2386.
70. **Buchwald M. I. e. a.** — Appl. Phys. Lett., 1976, v. 29, p. 300.
71. **Finzi J., Moore C. B.** — J. Chem. Phys., 1975, v. 63, p. 2285.
72. **Бертель И. М. и др.** — Журн. прикл. спектр., 1978, т. 28, с. 804.
73. **Лосев С. А.** Газодинамические лазеры. М., Наука, 1977. 335 с.
74. **Бирюков И. М. и др.** — Квант. электр., 1976, т. 3, с. 1748.
75. **Schlossberg H. R., Fetterman H. R.** — Appl. Phys. Lett., 1975, v. 26, p. 316.
76. **Коломийский Ю. Р. и др.** — Квант. электр., 1976, т. 3, с. 1771.
77. **Armandillo E. e. a.** — J. Phys. D: Appl. Phys., 1978, v. 11, p. 421.
78. **Chang T. Y., McGee J. D.** — Appl. Phys. Lett., 1976, v. 29, p. 725.
79. **Chang T. Y., McGee J. D.** — Appl. Phys. Lett., 1976, v. 28, p. 526.

80. **Баранов В. Ю. и др.** — Квант. электр. 1978, т. 5, с. 1791; Appl. Phys., 1978, v. 17, p. 317.
81. **Chang T. Y., Wood O. R.** — Appl. Phys. Lett., 1972, v. 21, p. 19.
82 **Osgood R. M.** — Appl. Phys. Lett., 1976, v. 28, p. 342.
83. **Кунцевич Б. Ф. и др.** — Квант. электр., 1978, т. 5, с. 543.
84. **Osgood R. M.** — Appl. Phys. Lett., 1978, v. 32, p. 564.
85. **Kildal H., Deutsch T. F.** — Appl. Phys. Lett., 1975, v. 27, p. 500.
86. Tunable Lasers and Applications. Berlin-Heidelberg. Springer-Verlag, 1976. Springer Series in Optical Sciences, v. 3, p. 367.
87. **Petersen A. B., Wittig C., Leone S. R.** — Appl. Phys. Lett., 1975, v. 27, p. 305.
88. **Petersen A. B., Wittig C., Leone S. R.** — J. Appl. Phys., 1976, v. 47, p. 1051.
89. **Petersen A. B., Wittig C.** — J. Appl. Phys., 1977, v. 48, p. 3365.
90. **Hariri A., Wittig C.** — J. Chem. Phys., 1977, v. 67, p. 4454.
91. **Petersen A. B., Braverman L. M., Wittig C.** — J. Appl. Phys., 1977, v. 48, p. 230.
92. **Callaghan P. S.** — Appl. Opt., 1977, v. 16, p. 1557.
93. **Jacobs R. R. e. a.** — Appl. Phys. Lett., 1976, v. 29, p. 710.
94. **Pummer H., Bischel W. K., Rhodes C. K.** — J. Appl. Phys., 1978, v. 49, p. 976.
95. **Chang T. Y., Wood O R.** — Appl. Phys. Lett., 1974, v. 24, p. 182.
96. **Barch W. E., Fetterman H. R., Schlossberg H. R.** — Opt. Comm., 1975, v. 15, p. 358.
97. **Степанов Б. И., Рубинов А. Н.** — УФН, 1968, т. 95, с. 45.
98. **Басс М., Дейч Т., Вебер М.** — УФН, 1971, т. 105, с. 521.
99. **Борисевич Н. А., Грузинский В. В.** — В кн.: Квантовая электроника и лазерная спектроскопия, Минск, 1971, с. 81.
100. **Abakumov G. A. e. a.** — Spectr. Lett., 1975, v. 8, p. 651.
101. Лазеры на красителях. М., Мир, 1976, 329 с.
102. **Рубинов А. Н., Томин В. И.** Итоги науки и техн. Серия «Радиотехника». М., 1976, т. 9, с. 5.
103. **Smith P. W.** — Opt. Acta, 1976, v. 23, p. 901.
104. **Hänsch T. W., Varsanyi F., Schawlow A. L.** — Appl. Phys. Lett., 1971, v. 27, p. 707.
105. **Birks J. B.** Photophysics of Aromatic Molecules. London — New York, Wiley-Interscience, 1970, 704 pp.
106. **Абакумов Г. А. и др.** — Квант. электр., 1978, т. 5, с. 1975.
107. **Абакумов Г. А., Макарова Л. Т., Симонов А. П.** — Квант. электр., 1976, т. 3, с. 2337.
108. **Шигорин Д. Н.** — ЖФХ, т. 51, с. 1894.
109. **Дульнев Г. Н. и др.** — Письма в ЖТФ, 1978, т. 4, с. 1041.
110. **Борисевич Н. А., Калоша И. И., Толкачев В. А.** — Журн. прикл. спектр., 1973, т. 19, с. 1108.
111. **Sorokin P. P., Lancard J. R.** — IBM J. Res. Develop., 1966, v. 10, p. 162.
112. **Schäfer F. P., Schmidt W., Volze J.** — Appl. Phys. Lett., 1966, v. 9, p. 306.
113. **Степанов Б. И., Рубинов А. Н., Мостовников В. А.** — Письма в ЖЭТФ, 1967, т. 5, с. 144.
114. **Борисевич Н. А., Толсторожев Г. Б., Халиманович Д. М.** — Журн. прикл. спектр., 1978, с. 998; Докл. АН БССР, 1978, т. 22, с. 654.
115. **Zuev V. S. e. a.** — Appl. Phys., 1978, v. 17, p. 321.
116. **Зубарев И. Г. и др.** — Квант. электр., 1978, т. 5, с. 51.
117. **Борисевич Н. А. и др.** — Журн. прикл. спектр., 1978, т. 28, с. 906.
118. **Борисевич Н. А. и др.** — Журн. прикл. спектр., 1978, т. 29, с. 860.
119. **Marowsky G. e. a.** — Appl. Phys. Lett., 1978, v. 33, p. 59.
120. **Абакумов Г. А. и др.** — Письма в ЖЭТФ, 1969, т. 9, с. 15.
121. **Kato K.** — Appl. Phys. Lett., 1978, v. 33, p. 509.
122. **Furumoto H. W., Ceccon H. L.** — Appl. Opt., 1969, v. 8, p. 1613.
123. **Янайт Ю. А. и др.** — Письма в ЖЭТФ, 1971, т. 13, с. 616.
124. **Bücher H., Chow W.** — Appl. Phys., 1977, v. 13, p. 267.
125. **Wood O. R. e. a.** — J. Appl. Phys., 1977, v. 48, p. 1956.
126. **Rulliere C., Joussot-Dubien J.** — Opt. Comm., 1978, v. 24, p. 38.
127. **Пржонская О. В., Тихонов Е. А., Шпак М. Т.** — ИФ АН УССР, Препринт № 10, Киев, 1978.

128. **Грузинский В. В.** — ИФ АН БССР, Препринты № 133—135, Минск, 1977.
129. Каталог активных сред лазеров на основе растворов органических красителей и родственных соединений. ИФ АН БССР, Белорус. политехн. ин-т, Минск, 1977. 237 с.
130. **Станева Т. Г.** — Журн. прикл. спектр., 1974, т. 20, с. 199.
131. **Эфендиев Т. Ш.** Канд. дисс., 1978, ИФ АН БССР, Минск.
132. **Shank C. V. e. a.** — Appl. Phys. Lett., 1970, v. 16, p. 405.
133. **Dienes A., Shank C. V., Kohn R. L.** — IEEE J. Quant. Electr., 1973, v. 9, p. 833.
134. **Diels J.-C., van Stryland E., Benedict C.** — Opt. Comm., 1978, v. 25, p. 93.
135. **Абакумов Г. А. и др.** — Квант. электр., 1977, т. 4, с. 2279.
136. **Абакумов Г. А. и др.** — Квант. электр., 1977, т. 4, с. 2442.
137. **Fehrenbach G. W. e. a.** — Appl. Phys. Lett., 1978, v. 33, p. 152.
138. **Kuhl J. e. a.** — Opt. Comm., 1978, v. 24, p. 251.
139. **Leduc M., Weisbuch C.** — Opt. Comm., 1978, v. 26, p. 78.
140. **Webb J. P. e. a.** — IEEE J. Quant. Electr., 1975, v. 11, p. 114.
141. **Hsu K. S. e. a.** — IEEE J. Quant. Electr., 1976, v. 12, p. 60.
142. **Auston D. H., Glass A. M., Le Fur P.** — Appl. Phys. Lett.. 1973, v. 23, p. 47.
143. **Badger P. L., West J. B., English T. C.** — Appl. Phys. Lett., 1975, v. 27, p. 31.
144. **Gale G. M.** — Opt. Comm., 1973, v. 7, p. 86.
145. **Кравченко В. И. и др.** — ДАН СССР, 1970, т. 193, с. 69.
146. **Strome F. C., Tuccio S. A.** — IEEE J. Quant. Electr., 1973, v. 9, p. 230.
147. **Burlamacchi P., Pratesi R.** — Appl. Phys. Lett., 1973, v. 23, p. 475.
148. **Дзюбенко М. И. и др.** Письма в ЖЭТФ, 1973, т. 18, с. 43.
149. **Bradley D. J.** — Opto-Electr., 1974, v. 6, p. 25.
150. **Jethwa J., Schäfer F. P., Jasny J.** — IEEE J. Quant. Electr., 1978, v. 14, p. 119.
151. **Leutwyler S. e. a.** — Opt. Comm., 1976, v. 19, p. 197.
152. **Ewart P., Catherall J. M.** — Opt. Comm.. 1978, v. 27, p. 439.
153. **Blit S., Ganiel U., Treves D.** — Appl. Phys., 1977, v. 12, p. 69.
154. **Pappalardo R., Samelson H., Lempicki A.** — IEEE J. Quant. Electr., 1970, v. 6, p. 716.
155. Laser Spectroscopy of Atoms and Molecules. *Ed. Walther H.* Berlin — Heidelberg. Springer-Verlag, 1976. Topics in Applied Physics, v. 2. 383 p.
156. **Летохов В. С., Чеботаев В. П.** Принципы нелинейной лазерной спектроскопии. М., Наука, 1975. 279 с.
157. Chemical and Biochemical Applications of Lasers. Ed. Moore B. New York, Academic Press, 1974, v. 1, 398 p., 1977, v. 2, 288 p.
158. Laser Applications. Ed. Ross M. New York — London. Academic Press, 1977, 248 p.
159. **Salour M. M.** — Rev. Mod. Phys., 1978, v. 50, p. 667.
160. **Kinsey J. L.** — Ann. Rev. Phys. Chem., 1977. v. 28, p. 349.
161. **Tolles W. M. e. a.** — Appl. Spectr., 1977, v. 31, p. 253.
162. **Летохов В. С.** — УФН, 1978, т. 125, с. 57.

ORGANIC COMPOUND LASERS

A. P. Simonov

Summary

Principles of far infrared, infrared and visible optically pumped lasers which produce coherent radiation in a very wide range of electromagnetic emission wavelengths from 2000 to 0.3 μm on pure rotational, rovibrational or vibronic transitions in organic molecules are considered. Using a number of examples (fluoromethane, tetrafluoromethane, carbon dioxide. carbon sulfur oxide gas lasers, dye solution lasers) various pumping schemes and the main features of each laser type are discussed. The data presented allow one to appreciate the scope and modern state of the art in organic compound lasers.

УДК 541.138:546.11

6. МЕХАНИЗМ РЕАКЦИЙ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ВЫДЕЛЕНИЯ ВОДОРОДА

В. А. Бендерский, А. А. Овчинников***

* Институт химической физики АН СССР

** Научно-исследовательский физико-химический институт им. Л. Я. Карпова

Перенос электрона относится к наиболее фундаментальным явлениям физической химии, лежащим в основе большинства окислительно-восстановительных и кислотно-основных реакций, исследуемых в самых различных областях химии и биологии. Их широкое исследование стимулировало развитие как теоретических представлений, так и поиск достаточно простых модельных систем для проверки предсказаний теории. Среди изучаемых моделей особое место принадлежит электродным реакциям, важной особенностью которых по сравнению с гомогенными реакциями переноса электронов в конденсированной фазе является линейная связь энтальпии процесса с потенциалом электрода, позволяющая плавно ее изменять при сохранении остальных условий протекания реакции. Благодаря этой дополнительной степени свободы можно определить не только температурную зависимость константы скорости реакции (например, энергию активации в случае аррениусовской зависимости), но и установить ее связь с энергетикой элементарного акта. Именно по этой причине результаты изучения простейших электродных реакций обеспечивают более всестороннюю проверку выводов теории переноса электронов в полярных средах.

С другой стороны, развитие теоретических представлений в этой области имеет самостоятельную ценность, обусловленную задачами прикладной электрохимии, среди которых достаточно назвать электрохимическое получение металлов и водорода, разделение изотопов последнего, электрохимический синтез и защиту от коррозии.

Среди электродных реакций, исследование которых актуально с обеих точек зрения, одно из первых мест несомненно принадлежит реакциям электрохимического выделения водорода. История исследования этих реакций начинается классическими работами Тафеля, который в 1905 г. установил существование линейной зависимости логарифма тока от перенапряжения — закона, справедливого для подавляющего большинства электродных реакций и носящего его имя. Установление механизма элементарных стадий электрохимического выделения водорода связано с именами таких крупных физико-химиков нашего времени, как А. Н. Фрумкин, Я. Гейровский, Г. Эйринг, М. Поляни, Р. А. Маркус и др.

Теории переноса электрона в полярных средах посвящено большое число обзоров. Мы преследовали более узкую цель: рассмотреть развитие этой теории в применении к конкретной системе, для которой, наряду с подробными данными традиционной электрохимии, в последние годы получен большой экспериментальный материал новым методом лазерной электрохимии.

Лимитирующей стадией электрохимического выделения водорода на металлах с высоким перенапряжением является разряд его ионов. Удивительная особенность этой реакции — постоянство коэффициента переноса (т. е. коэффициента пропорциональности между энергией активации и энтальпией) в широкой (10—12 порядков) области констант скорости разряда. Во всем интервале токов разряда изменение энергии активации равно точно половине изменения энтальпии, превышающем 120 кДж/моль.

Неоднократные попытки объяснения этой закономерности, являющейся наиболее ярким примером выполнения правила Бренстеда, предпринимались в рамках двух основных теоретических моделей: теории абсолютных скоростей реакций и теории электронного переноса в полярных средах. В классическом варианте теории абсолютных скоростей координата реакции отождествляется с координатой движения протона от оксониевого иона к поверхности металла с образованием адсорбированного атома водорода. Указанное постоянство коэффициента переноса достигается лишь при весьма искусственном предположении о симметричности переходного состояния, сохраняющейся в столь широком интервале изменения энтальпии. Во второй модели энергия активации связана с перестройкой окружения реагентов. Эта модель количественно описывает реакции, в которых перенос электрона не сопровождается разрывом или образованием химических связей, но предсказывает постоянство коэффициента переноса лишь в малой, по сравнению с экспериментальной, области токов разряда.

В настоящем обзоре показано, что сочетание двух моделей, учитывающее, что перенос электрона сопровождается как перестройкой полярной среды, так и движением протона, позволяет количественно объяснить особенности реакций электрохимического выделения водорода. Константа скорости эндотермической реакции разряда ионов водорода описывается аррениусовской зависимостью, в которой энергия активации преимущественно связана с перестройкой среды. Для быстрой экзотермической реакции электрохимической десорбции (образования молекулы водорода из адсорбированного атома водорода, оксониевого иона и электрона металла) скорость реакции определяется туннельным переходом электрона из металла в реакционный комплекс и не зависит от температуры. Обе реакции характеризуются изотопным эффектом, падающим с уменьшением энтальпии реакции.

Предложенная модель, на наш взгляд, имеет более широкую область применения в химической кинетике. Химическая реакция

рассматривается как безызлучательный электронный переход (перенос электрона «запускает» химическую реакцию), скорость которого зависит от изменений в процессе реакции как химических связей, так и коллективных степеней свободы окружающей среды. Особенностью модели является учет нескольких типов движений с различными характеристическими частотами, результатом которого является обобщение аррениусовской температурной зависимости, предсказывающее, в частности, наличие конечной скорости реакции при температуре абсолютного нуля.

СОДЕРЖАНИЕ

6.1. ВВЕДЕНИЕ

Исследования реакций электрохимического выделения водорода (ЭВВ) из кислых растворов на металлических электродах с высоким перенапряжением, к которым обычно относят Hg, Pb, Tl, Cd, In, Sn, Zn, Bi, Ga, Ag, Cu, Au, обобщены в ряде обзоров (см., например, [1—5]), где из анализа зависимостей тока ЭВВ от перенапряжения (поляризационных кривых), состава раствора (концентрации ионов водорода, фонового электролита и специфически адсорбирующихся веществ), материала электрода, температуры и изотопного состава сделан вывод, что суммарный процесс ЭВВ, описываемый уравнением

$$H_3O^+ + e_M^- \longrightarrow {}^1/_2H_2 + H_2O \qquad (A)$$

является совокупностью следующих элементарных реакций: разряда ионов водорода с образованием атомов водорода, адсорбированных на металле, $H_{адс}$

$$H_3O^+ + e_M^- \longrightarrow H_{адс} + H_2O \qquad (B)$$

обратной разряду реакции ионизации $H_{адс}$

$$H_{адс} + H_2O \longrightarrow H_3O^+ + e_M^- \qquad (C)$$

и электрохимической десорбции, в которой в качестве доноров водорода могут участвовать как ионы водорода, так и молекулы воды

$$H_{адс} + H_3O^+ + e_M^- \longrightarrow H_2 + H_2O \qquad (D)$$

$$H_{адс} + H_2O + e_M^- \longrightarrow H_2 + OH^- \qquad (E)$$

В обычно исследуемой области перенапряжений ($\eta \leqslant 1{,}8$ В) скорость образования $H_{адс}$ по реакции (B) на несколько порядков ниже скорости его исчезновения в реакциях (C)—(E), так что концентрация $H_{адс}$ в процессе ЭВВ мала и близка к квазистационарной ($d[H_{адс}]/dt \approx 0$), а плотность тока ЭВВ определяется выражениями

$$j = 2e\frac{d[H_2]}{dt} = 2e(W_3N + W_4)[H_{адс}] = 2eN_SW \qquad (1)$$

$$W = W_1\frac{W_S}{W_2 + W_S} \qquad W_S = W_3N + W_4 \qquad (2)$$

где W_1, W_2, W_4 — константы скорости мономолекулярных реакций (B), (C) и (E) соответственно*; W_3 — константа скорости бимолекулярной реакции (D); N_S и N — поверхностная и объемная концентрации ионов водорода в приэлектродной области на расстоянии от электрода, отвечающем наибольшей вероятности протекания реакции (в плоскости разряда); W — эффективная константа скорости суммарного процесса.

Принятая в электрохимической литературе шкала констант скорости электродных реакций (с размерностью [см/с]) связана с плотностью тока соотношением

$$j = e\varkappa N \qquad (3)$$

Связь $\varkappa$ с константами скоростей реакций (B)—(E) устанавливается на основе экспериментального факта о слабой адсорбции ионов водорода на перечисленных металлах, при которой поверхностная концентрация ионов водорода пропорциональна объемной:

$$N_S = N\frac{N_{S,H_2O}}{N_{H_2O}} \qquad (4)$$

где $N_{S,H_2O} \approx 10^{15}$ см$^{-2}$ — поверхностная концентрация молекул воды в плоскости разряда; N_{H_2O} — их объемная концентрация.

Согласно (2), при $W_2 \ll W_3N + W_4$ эффективная константа скорости суммарного процесса W совпадает с W_1, т. е. суммарный ток ЭВВ определяется только константой скорости реакции (B) и не

* Реакция (E) может рассматриваться как бимолекулярная. Ее мономолекулярная константа скорости W_4 пропорциональна концентрации воды в растворе.

зависит от констант скоростей остальных реакций. Благодаря выполнению этого условия (означающего, что замедленный разряд ионов водорода является основной причиной перенапряжения) в широкой области η, константы скорости реакций (B) могут быть непосредственно определены из электрохимических измерений.

Поляризационные кривые ЭВВ описываются законом Тафеля

$$\eta = a + b \lg j \qquad (5)$$

теоретическое обоснование которого тесно связано с формулой Аррениуса, устанавливающей экспоненциальную зависимость констант скорости химических реакций от энергий активации. Поскольку при равновесном потенциале водородного электрода изменение энергии Гиббса для суммарного процесса ЭВВ по определению равно нулю, энергия начального стандартного состояния в реакции (B) при произвольном потенциале электрода φ равна*

$$G_i^{\circ} = {}^{1}/_{2} G^{\circ}_{H_2} + G^{\circ}_{H_2O} + e\left(\varphi_e^{\circ} - \varphi\right) \qquad (6)$$

где φ_e° — потенциал нормального водородного электрода.

Энергия Гиббса стандартного конечного состояния реакции (B) не зависит от φ:

$$G_f^{\circ} = G^{\circ}_{H_{адс}} + G^{\circ}_{H_2O} \qquad (7)$$

и изменение стандартной энергии Гиббса реакции $\Delta G^{\circ}_{if} = G_i^{\circ} - G_f^{\circ}$ пропорционально изменению потенциала электрода, поскольку в качестве слагаемого содержит работу по переносу электрона из металла в плоскость разряда.

Согласно эмпирическому правилу Бренстеда, изменение энергии активации Гиббса, $\Delta G^{\neq}$, пропорционально изменению ΔG°_{if}**. Коэффициент пропорциональности α называется коэффициентом переноса:

$$\alpha = \frac{\partial\left(\Delta G^{\neq}\right)}{\partial\left(\Delta G^{\circ}_{ij}\right)} = \frac{\partial\left(\Delta G^{\neq}\right)}{\partial\left(e\varphi\right)} \qquad (8)$$

Подстановка (8) в формулу Аррениуса приводит к формуле Тафеля (5) и устанавливает связь между α и b:

$$b = 2{,}303\, \frac{kT}{\alpha e} \qquad (9)$$

---

* Стандартный электрохимический потенциал иона, $\bar{\mu}$, имеющий заряд z, равен $\bar{\mu} = \mu + ez\Phi$ (где μ — стандартный химический потенциал этого иона в растворе с учетом дипольного скачка потенциала на границе фаз; Φ — скачок потенциала между электродом и плоскостью разряда [6—8]). Если разряжающийся ион находится на расстоянии от электрода, меньшем толщины двойного электрического слоя, входящий в (6) потенциал будет отличаться от полного скачка потенциала между металлом и объемом раствора (см. разд. 1.4).

** Правило Бренстеда (см., например, [9, 10]) связывает константу скорости реакции с константой равновесия в степени α.

Эта первоначальная интерпретация закона Тафеля, предложенная Фрумкиным (см., например, [1]) является безмодельной и опирается только на два основных правила химической кинетики. В ней, естественно, остается вне рассмотрения удивительное постоянство коэффициента α, близкого к 0,5, в широком интервале изменения ΔG°_{if} как за счет $e\varphi$, так и $G^{\circ}_{H_{адс}}$.

Дальнейшее развитие теории, обусловленное накоплением экспериментальных данных и возникновением новых представлений о реорганизации среды при переносе электрона, ставило своей целью разработку микроскопических моделей, объясняющих эти особенности лимитирующей стадии ЭВВ [реакции (B)].

6.2. РЕЗУЛЬТАТЫ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ И ФОТОЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ИЗМЕРЕНИЙ

6.2.1. ЗАКОН ТАФЕЛЯ

Закон Тафеля для ЭВВ на ртутном электроде проверен в интервале изменения константы скорости процесса на 10—12 порядков. На рис. 6.1 приведена зависимость $\varkappa(\varphi)$, взятая из [13, 14] и продолженная в область меньших плотностей тока, исходя из данных [15]*. При $b = 0{,}107 \pm 0{,}010$ В ($\alpha = 0{,}53 \pm 0{,}05$) наибольшие отклонения экспериментальных данных от (5) не превышают 2—3 раз по значениям $\varkappa$ при среднеквадратичном отклонении в 20—30%.

Энергии активации вычислены в [16] из температурных зависимостей тока ЭВВ при постоянном перенапряжении в области 0—91 °C:

$$E_a(\eta) = RT^2\left(\frac{\partial \ln j}{\partial T}\right)_{\eta} \qquad (10)$$

а также из температурных коэффициентов перенапряжения при постоянной плотности тока

$$\left(\frac{\partial \eta}{\partial T}\right)_j = -\frac{E_{a,0} - \alpha e\eta}{\alpha e T} \qquad (11)$$

---

* В электрохимических измерениях используется шкала перенапряжений, в которой потенциал отсчитывается относительно потенциала равновесного для данной системы водородного электрода (φ_H):

$$\eta = \varphi_H - \varphi = \varphi_H^{\circ} - \varphi + \frac{kT}{e} \ln \frac{a}{a_0}\left(\frac{p^{\circ}_{H_2}}{p_{H_2}}\right)^{1/2}$$

где a — активность ионов водорода; p_{H_2} — парциальное давление H_2; φ_H° отвечает нормальному атмосферному давлению $p^{\circ}_{H_2}$, $a_0 = 1$ M. Поскольку $a \approx N$, в шкале перенапряжений $j \sim N^{1-\alpha}$, тогда как при измерениях потенциала относительно электрода сравнения, потенциал которого не зависит от N, $j \sim N$. В данной работе наряду со шкалой перенапряжений используется отсчет потенциалов относительно насыщенного каломельного электрода ($\varphi_H = -0{,}244$ В при 25 °C).

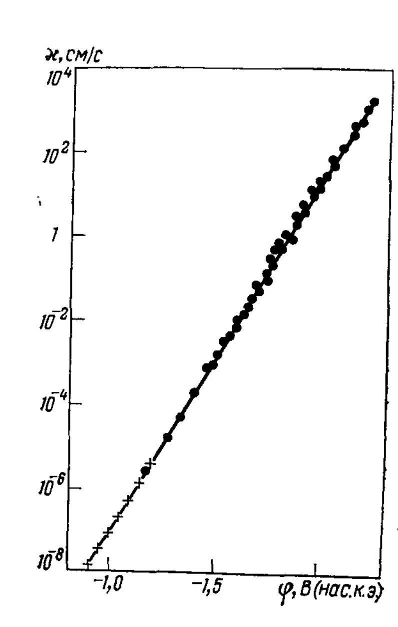


Рис. 6.1.

Закон Тафеля для электрохимического выделения водорода на ртути при 25 °C [13—15].

Оба эти соотношения справедливы, если $E_{а,0}$, α и j_0 (ток обмена, отвечающий $\eta=0$) не зависят от T, хотя значения заметно увеличиваются с повышением температуры ($\alpha=0{,}50$ в области 0—15 °C и $\alpha=0{,}55$ при 91 °C). По данным [17], рост α меньше (от 0,50 при 20 °C до 0,52 при 80 °C). Зависимость $E_а(\eta)$ приведена на рис. 6.2. Более подробные измерения $b(T)$, выполненные Конуэем с сотр. [18—20] для метанольных растворов в широком интервале температур, показали, что экспериментальные данные не согласуются с соотношением (9) и могут быть представлены соотношением

$$b = b_0 + b_1 T \qquad (12)$$

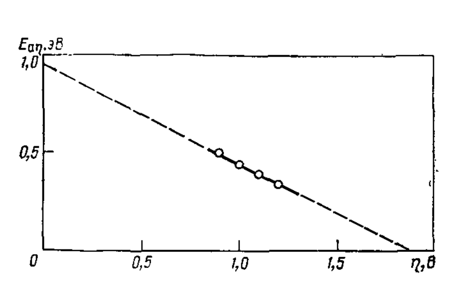
Эта зависимость, по мнению авторов [19], лучше соответствует эксперименту и в случае водных растворов (рис. 6.3). По данным [18—20], $b_0=0{,}04$ В, т. е. при 25 °C $b_0/(b_1T)\approx 0{,}3$*.

6.2.2. ИЗОТОПНЫЙ ЭФФЕКТ

Сравнительные измерения тока ЭВВ в H_2O и D_2O проведены в [21, 22]. Результаты суммированы в табл. 6.1. Поскольку при постоянной плотности тока перенапряжение в D_2O на 50—90 мВ выше, чем в H_2O, происходит обогащение газовой фазы легким изотопом водорода. Отношение токов ЭВВ для H_2 и D_2, отнесенное к содержанию последних в растворе (фактор разделения), составляет 3,1÷3,3 при $\eta=0{,}8\div1{,}2$ В.

Более удобными для анализа являются измерения факторов разделения легкого и сверхтяжелого изотопов водорода (H/T) при электролизе растворов H_2O с малым содержанием трития. При

* Зависимость $b(T)$ может быть усложнена специфической адсорбцией анионов и изменением избыточной энтропии двойного электрического слоя ΔS_0 за счет изменения с потенциалом степени ориентации молекул воды, адсорбированных на электроде. Однако в хлоридных растворах адсорбция Cl^- на ртути в рабочей области перенапряжений несущественна. Влияние $\Delta S_0(\varphi)$ возможно при разряде протонов, находящихся внутри плотной части двойного электрического слоя (см. разд. 6.2.3).



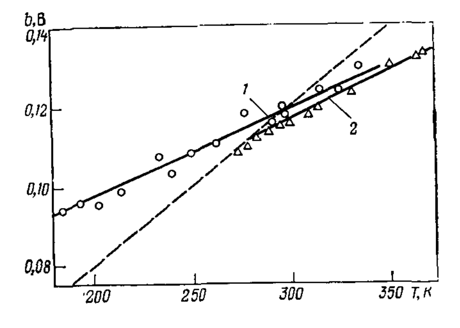


Рис. 6.2.

Зависимость реальной энергии активации разряда ионов водорода на ртути от перенапряжения (Пунктир — экстраполяция данных [16] к $\eta=0$; точки — данные [39]).

Рис. 6.3.

Температурная зависимость константы b в уравнении Тафеля [19] для разряда ионов водорода на ртути:

1 — метанольные растворы HCl; *2* — водные растворы HCl (обработка данных [16]). Пунктиром показана зависимость (9).

этом реакции выделения обоих изотопов происходят в одинаковых (а не в разных, как в случае растворов H_2O и D_2O)* условиях. Для достаточно высоких перенапряжений, когда ионизацией $H_{адс}$ и $T_{адс}$ можно пренебречь ($W_S \gg W_2$), фактор разделения S равен

$$S = 2K\frac{S_р S_д}{S_р + S_д} \qquad (13)$$

$$S_р = \frac{W_1}{W_{1,T}}, \qquad S_д = \frac{W_S}{W_{S,T}} \qquad (14)$$

где K — коэффициент равновесного распределения трития между H_2O и H_3O^+, равный 1,7 при 25 °C [24, 25]; $S_р$ и $S_д$ — факторы разделения для разряда и электрохимической десорбции соответственно.

*Таблица 6.1. Параметры уравнения Тафеля для разряда ионов водорода на ртути [21, 22]**

Параметр	H_2O	D_2O	Параметр	H_2O	D_2O
a, В	1,416	1,485	$E_{а,0}$, эВ	0,94	0,98
b, В (20 °C)	0,116	0,119	B, А/см²**	10^4	$2\cdot10^4$
α (20 °C)	0,50	0,49			

* Измерение в области плотностей тока 10^{-6}—10^{-2} А/см² ($\eta=0{,}75\div1{,}25$ В).
** Предэкспонент, $j=B\exp[-(E_{а,0}-\alpha e\eta)/kT]$.

* Известно, что сольватация простых ионов, в том числе Cl^-, в D_2O происходит иначе, чем в H_2O [23].

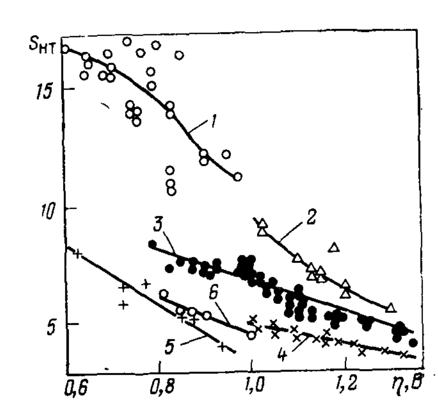


Рис. 6.4.

Зависимость фактора разделения изотопов водорода (Н/Т) от перенапряжения:
1 — Ga [30]; 2 — Pb [30]; 3 — Hg [30]; 4 — Hg—Tl (40,6%) [30]; 5 — Sn [31]; 6 — Cd [31].

Зависимости $S(\eta)$, измеренные для ряда металлов (см., например, [27—31]), приведены на рис. 6.4. Наиболее существенным результатом этих измерений является доказательство наличия изотопного эффекта как в эндотермической (B), так и в экзотермических реакциях электрохимической десорбции, а также его уменьшение с ростом η. К сожалению, отсутствуют данные о температурной зависимости фактора разделения.

6.2.3. ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ МЕТАЛЛА И СОСТАВА РАСТВОРА

Из соотношений (6) и (7) следует, что энтальпия рассматриваемых реакций линейно зависит от энергии связи адсорбированного атома водорода с поверхностью металла. При адсорбции происходит полное или частичное замещение адсорбирующимся веществом молекул воды, энергия адсорбции которых не определена*, что затрудняет количественное сопоставление перенапряжения водорода (при постоянной плотности тока) с энергией связи М—Н, найденной из данных по адсорбции водорода на границе металл — газ [32]. Несмотря на качественный характер такого сопоставления, проводившегося многими авторами, начиная с Рютчи и Делахейя [34] (см. обзоры [10, 32]), оно приводит к выводу о наличии двух групп металлов, для первой из которых (Hg, Pb, Cd, Zn, In, Ga) η падает с ростом $E_{\text{М-Н}}$, а для второй (Ta, Mo, W) — растет. Минимальные значения η наблюдаются для металлов с энергией связи М—Н около 2,4 эВ, примерно соответствующей половине энергии диссоциации H_2 ($^1/_2 D_{H_2}$). Как следует из (6) и (7), равенству $^1/_2 D_{H_2} = e\eta + E_{\text{М-Н}}$ соответствует равенство энтальпий начального и конечного состояний реакции (B) ($\Delta H^\circ_{if} = 0$). При $E_{\text{М-Н}} + e\eta < {^1/_2} D_{H_2}$ реакция (B) является эндотермической, а реакция (D) — экзотермической.

Связь $E_{\text{М-Н}}$ с током обмена рассмотрел Парсонс [35]. Адсорбция атомов водорода описывается изотермой Ленгмюра:

$$\left(\frac{\theta_0}{1-\theta_0}\right)^2 = p_{H_2} \exp\left(-\frac{2\Delta G^\circ_p}{kT}\right) \tag{15}$$

* По оценкам [33], эта энергия составляет около 1 эВ на металлах с высоким перенапряжением.

где θ_0 — степень равновесного заполнения поверхности; ΔG°_p — стандартная энергия Гиббса диссоциативной адсорбции молекул водорода

$$^1/_2 H_2\,(\text{газ}) \longrightarrow H_{\text{адс}} \tag{F}$$

Ток обмена при разряде ионов водорода равен

$$j_0 = KN^{1-\alpha} p_{H_2}^{\alpha/2} \frac{\exp\left(-\frac{\alpha}{kT}\Delta G^\circ_p\right)}{1 + p_{H_2}^{1/2} \exp\left(-\frac{1}{2kT}\Delta G^\circ_p\right)} \tag{16}$$

Входящая в (16) величина K зависит от энергии активации при равенстве энергий Гиббса начального и конечного состояний и не зависит от ΔG°_p. Из (16) следует, что ток обмена максимален при $\Delta G^\circ_p = 0$, т. е. при равенстве энергии Гиббса адсорбции Н-атомов и половины энергии Гиббса диссоциации H_2. Экспериментальные данные качественно согласуются с этим результатом: для металлов первой группы ($\Delta G^\circ_p > 0$) $j_0 \approx 10^{-12}$ А/см^2*, при более сильной адсорбции на металлах платиновой группы $j_0 \approx 10^{-3}$ А/см^2, а при диссоциативной адсорбции на металлах второй группы ($\Delta G^\circ_p < 0$) $j_0 \approx 10^{-6}$ А/см^2.

Значения параметров тока ЭВВ на некоторых металлах первой группы и их амальгамах приведены в [36, 37]. Ориентировочные значения разности ΔG°_p для данного металла и ртути могут быть найдены из (16) в предположении о постоянстве K для разных металлов. Другой метод определения $\Delta G^\circ_p(\text{M}) - \Delta G^\circ_p(\text{Hg})$ основан на соотношении (8). Результаты измерений температурных зависимостей тока ЭВВ на различных металлах, однако, малочисленны и часто противоречивы, что связано с трудностями получения и контроля чистоты поверхности. Критический анализ этих данных не входит в задачу настоящего обзора. Оба метода, несмотря на отмеченную неопределенность результатов, позволяют расположить металлы в ряд по мере увеличения энергии связи М—Н [5]:

$$\text{Pb, Tl, Hg, Cd, In, Sn, Zn, Bi, Ga, Ag, Cu} \tag{17}$$

По оценке Фрумкина [1], энергия связи Hg (металл) — Н лежит в интервале 1,2—1,7 эВ.

Кришталик и Ционский [30, 43, 50], основываясь главным образом на данных [41] о низком значении предэкспонента ЭВВ на серебре [$\lg B = 0 \div (-1{,}2)$], предположили, что B уменьшается с ростом $E_{\text{М-Н}}$. Для других электродов эта зависимость лежит в пределах разброса экспериментальных данных.

Сопоставление ряда (17) с факторами разделения для Hg — Tl Hg и Ga показывает [30, 40], что при постоянном η (как и при постоянстве заряда поверхности или энергии активации, равной

* Это значение найдено экстраполяцией тафелевских кривых к $\eta = 0$: $\lg j_0 = -a/b$.

$E_{a,0}-\alpha e\eta$), изотопный эффект увеличивается с ростом энергии связи М—Н.

Данные [31] для Cd и Sn не согласуются с этим выводом, что, возможно, связано с уже отмечавшейся выше возможностью загрязнения поверхности твердых электродов, о чем, в частности, говорит различие значений S для кадмиевого электрода, полученных в [31] и [42] (5,0 и 9,2 при $\eta=0{,}9$ В).

Из приведенных данных о влиянии природы металла на параметры ЭВВ можно сделать вывод, что в соответствии с термодинамическими соотношениями перенапряжение уменьшается с ростом энергии связи М—Н. Более тонкие закономерности (уменьшение B и рост S с увеличением $E_{\text{M-H}}$), по-видимому, усложнены спецификой различных электродов и не могут служить критерием для выбора между различными теоретическими моделями, несмотря на ряд попыток (обзор см. в [40]), предпринятых Кришталиком.

Перейдем к рассмотрению зависимостей тока ЭВВ от состава раствора. Если предположить, что реакция (В) происходит, когда ион H_3O^+ находится в точке с потенциалом ψ_1 относительно объема раствора, зависимость $\eta(j)$ описывается уравнением Фрумкина [1], учитывающим различие концентраций реагента в точке разряда (N_1) и в объеме раствора $\{N_1=N\exp[e\psi_1/(kT)]\}$ и изменение скорости реакции при замене φ на $\varphi-\psi_1$:

$$\eta=\frac{1-\alpha}{\alpha}\psi_1-\frac{1-\alpha}{\alpha}\frac{kT}{e}\ln N+\frac{kT}{e\alpha}\ln j+\text{const} \qquad (18)$$

В разбавленных растворах кислот ψ_1 соответствует потенциалу внешней плотности Гельмгольца Φ_2, определяемому падением потенциала в диффузионной части двойного электрического слоя, связанным с концентрацией ионов в растворе (N_i) соотношением

$$\Phi_2\approx\frac{kT}{e}\ln N_i, \qquad \Phi_2\gg\frac{kT}{e} \qquad (19)$$

В растворах, не содержащих фонового электролита, $N_i\sim N$, так что η не зависит от N. В растворах с постоянной концентрацией посторонних ионов ($N_i\gg N$) ψ_1 не зависит от N, а перенапряжение изменяется с ростом N:

$$\eta=\eta_0-0{,}058\text{pH} \qquad (20)$$

Уравнение Фрумкина детально проверено для разряда ионов водорода из растворов, не содержащих специфически адсорбирующихся веществ, где потенциал Φ_2 может быть найден независимо на основе теории двойного электрического слоя [1, 10, 43]. Зависимость $\Phi_2(\varphi)$ в области нулевого заряда поверхности приводит к искажению поляризационных характеристик, так что измеряемые коэффициент переноса и энергия активации отличаются от истинных.

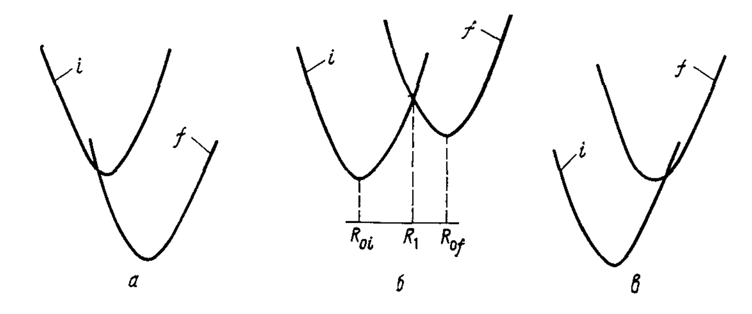


Рис. 6.5.

Относительное расположение термов начального (i) и конечного (f) состояний при безактивационном (*а*), нормальном (*б*) и безбарьерном (*в*) разрядах [50].

В растворах специфически адсорбирующихся веществ уравнение (18) при $\psi_1=\Phi_2$ не приводит к количественному согласию с экспериментом [1, 44]. Поскольку в области малых перенапряжений водорода практически все анионы (за возможным исключением иона F^-) специфически адсорбируются на ртути [45], искажения поляризационных кривых в этой области потенциалов не удается количественно учесть *. Между тем, интерес к исследованию зависимости $\eta(j)$ в области малых η был стимулирован поисками отклонений от закона Тафеля, наличие которых в этой области следовало ожидать по двум причинам. Первая из них, выдвинутая Парсонсом [35] и Кришталиком [46], связана с ростом W_2/W_S при уменьшении η, что, согласно (2), вызывает переход от $W\approx W_1$ к $W\approx(W_1/W_2)W_\text{г}$ (при $W_2/W_1>1$), т. е. разряду ионов водорода в квазиравновесных [по реакциям (В) и (С)] условиях и, следовательно, увеличению коэффициента переноса α суммарного процесса (А) от 0,5 до $\geqslant1{,}0$. Другая причина, предложенная Кришталиком в последующих работах [47, 48], связана с изменением механизма реакции (В) по мере уменьшения ее энтальпии, при котором точка пересечения (R_1) термов начального и конечного состояний смещается в сторону минимума последнего R_{0f}. При таком смещении разность энергий активации и энтальпии перехода уменьшается (рис. 6.5) и при $R_1<R_{0f}$ E_a становится равной ΔH, чему соответствует коэффициент переноса, равный 1. Области $R_1>R_{0f}$ и $R_1<R_{0f}$ названы в [47—50] нормальными ($0<\alpha<1$) и безбарьерным ($\alpha=1$) разрядами. Когда для экзотер-

* Зависимость $\Phi_2(\varphi)$ в растворах KCl, KBr и KI, рассчитанная из вольт-фарадных характеристик, приводит к значительно более слабому изменению $\eta(j)$, чем наблюдавшееся в [15]. Если же принять, что ψ_1 соответствует сдвигу η за счет специфической адсорбции, концентрация ионов водорода во внутренней области двойного электрического слоя должна быть столь большой, что вольт-фарадные кривые должны резко изменяться при подкислении указанных растворов, а этого не наблюдается [1, 43].

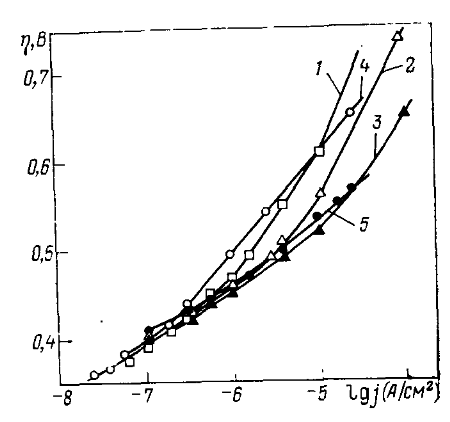


Рис. 6.6.

Поляризационные зависимости тока электрохимического выделения водорода в области малых токов в концентрированных растворах специфически адсорбирующихся анионов [50]:

1 — 3,2 *М* KI, 0,15 *М* HCl; *2* — 3,2 *М* KI, 0,45 *М* HCl; *3* — 6,0 *М* KI; 0,55 *М* HCl; *4* — 3,0 *М* KI, 0,90 *М* HCl; *5* — 11,8 *М* LiBr, 0,10 *М* HCl.

мических реакций точка пересечения термов совпадает с минимумом терма начального состояния ($R_1 \geqslant R_{0i}$), процесс становится безактивационным ($\alpha=0$).

Измерения перенапряжения водорода на ртути в области малых токов [47—50], проведенные в концентрированных растворах специфически адсорбирующихся анионов, в присутствии которых η уменьшается, показали, что в узкой области η ($\Delta\eta \leqslant 0{,}1$ В) коэффициент α изменяется от 0,5 до 1,0 (рис. 6.6). При изменении α ток перестает зависеть от состава раствора. Энергия активации, измеренная в области $\alpha=1{,}0$, при постоянном перенапряжении, составляет $1{,}00 \pm 0{,}04$ эВ. Независимость η от состава раствора и, в частности, от концентрации ионов водорода дала основание предположить, что обнаруженное изменение α обусловлено переходом от нормального разряда к безбарьерному (см. также [51]). Критика результатов [47—50] в ряде работ (см. обзор [52]) основана на том, что изменения кривых $\eta(j)$ могут быть связаны с изменением поверхностного избытка адсорбированных анионов галогенов с изменениями потенциала и температуры. Например, по данным [53], энергия активации нормального разряда H_3O^+ на ртути уменьшается от 0,91 до 0,48 эВ при переходе от 1 *М* к 7,5 *М* раствору HCl, а ток обмена зависит от перенапряжения:

$$\frac{kT}{e}\left(\frac{\partial \ln j_0}{\partial \eta}\right)_T \approx 0{,}5$$

Как будет показано в следующем разделе, прямые измерения констант скорости реакций (В)—(Е) не подтверждают выводы [47—51] и говорят о том, что изменение в области малых токов обусловлено первой из указанных выше причин.

6.2.4. ФОТОЭМИССИЯ ИЗ МЕТАЛЛА В РАСТВОР ЭЛЕКТРОЛИТА

Баркер [54] показал, что при освещении металлического, в частности ртутного, электрода, находящегося в растворе не поглощающего свет электролита, возникает фототок, обусловленный эмиссией электронов из металла в раствор. Эмиттируемые электроны термализуются и сольватируются. Характеристическое время этого процесса в водных растворах не превышает $4 \cdot 10^{-12}$ с [55], а длина термализации l составляет $2{,}5 \pm 0{,}4$ нм при $\varepsilon_{макс} \leqslant 2$ эВ и возрастает примерно до 8,0 нм при $\varepsilon_{макс}=3$ эВ [56]. Таким образом, при фотоэмиссии практически безынерционно (по сравнению с временами электродных процессов) вблизи освещаемого электрода возникает источник сольватированных электронов, которые можно превратить в промежуточные частицы, используя реакции захвата сольватированных электронов введенными в раствор акцепторами. Например, в кислых водных растворах электролитов при захвате e^-_{aq} образуются атомы водорода H_{aq}:

$$e^-_{aq} + H_3O^+ \longrightarrow H_{aq} + H_2O \tag{G}$$

Незахваченные электроны возвращаются на электрод, создавая ток j_e, противоположный по знаку току фотоэмиссии, а образующиеся H_{aq} диффундируют к электроду и участвуют в электродных реакциях либо в адсорбированном, либо неадсорбированном состояниях, создавая ток j_H. Измеряемый ток равен

$$j = j_ф - j_e + j_H \tag{21}$$

Оценка характеристических времен диффузионного возвращения e_{aq} (τ_e), их захвата акцептором (τ_a) и диффузии H_{aq} к электроду (τ_H) по соотношениям

$$\tau_e \approx \frac{l^2}{D_e}, \qquad \tau_a \approx \frac{1}{k_a N}, \qquad \tau_H \approx \frac{l^2}{D_H} \tag{22}$$

(где $D_e=4{,}3 \cdot 10^{-5}$ см²/с и $D_H=7 \cdot 10^{-5}$ см²/с — коэффициенты диффузии e^-_{aq} и H_{aq} соответственно; $k_a=8 \cdot 10^9$ моль/(л·с) — константа скорости реакции (G) в 1 *М* растворах электролитов [57]) показывает, что при концентрациях ионов водорода, превышающих 10^{-3} *М*, процессы, предшествующие образованию $H_{адс}$, заканчиваются за времена, меньшие 10^{-7} с. Поэтому заменяя медленное образование $H_{адс}$ по реакции (В) рассмотренной последовательностью быстрых процессов, можно исследовать быстрые реакции (С)—(Е), недоступные обычным электрохимическим измерениям, если их характеристические времена сравнимы или больше τ_e, τ_a, τ_H.

6.2.5. КИНЕТИКА ФОТОТОКА

Подробный анализ кинетики фототока, основанный на решении уравнений диффузии, описывающих изменение во времени концентраций e^-_{aq} и промежуточных частиц, дан в [58, 59]. Для реализации кинетических возможностей фотоэмиссионного метода необходимы измерения фототока (или создаваемого им заряда) за времена соответствующих процессов. Схема измерений разработана в [60—62], ее подробное описание дано в [58]. Фотоэмиссия

создается наносекундным импульсом лазера длительностью $t_0 \approx 10^{-8}$ с и измеряется кинетика изменения заряда электрода с разрешением по времени, лучшим $5 \cdot 10^{-9}$ с.

Поверхностная концентрация $H_{адс}$, Γ, определяется уравнением*:

$$\frac{d\Gamma}{dt} = j_H - (W_2 + W_S)\,\Gamma \qquad (23)$$

где $j_H = D_H (\partial n_H/\partial x)_{x=0}$ — поток H_{aq} на электрод; $W_S = W_3 N + W_4$ — суммарная константа скорости электрохимической десорбции.

Изменение заряда электрода в результате электродных реакций $H_{адс}$ равно

$$Q_H = e\,(W_S - W_2) \int_0^t \Gamma(t')\,dt' \qquad (24)$$

и, как следует из (15), может быть представлено уравнением

$$\frac{dQ_H}{dt} = (W_S - W_2)\,Q_{H,0} - (W_S + W_2)\,Q_H \qquad (25)$$

в котором, как следует из решения уравнения для концентраций H_{aq} [57, 58]

$$Q_{H,0} = e \int_0^t j_H(t')\,dt' \approx Q_e \left[1 - \left(\pi k_a N \frac{D_H}{D_e}\, t\right)^{-1/2}\right], \qquad t \gg \tau_a \qquad (26)$$

Заряд Q_e, создаваемый током $j_ф - j_e$, при $t > \tau_e$, τ_a равен

$$Q_e = Q_0 \frac{l\sqrt{D_e/k_a N}}{1 + l\sqrt{D_e/k_a N}} \qquad (27)$$

где $Q_0 = \int_0^\infty j_ф(t)\,dt$ — заряд, создаваемый током фотоэмиссии.

Из (25)—(27) находим полный заряд, эмиттируемый в раствор**.

$$Q = Q_e + Q_H \approx Q_e \left[e^{-(W_2+W_S)\,t} + \frac{2W_S}{W_2 + W_S}\left(1 - e^{-(W_2+W_S)\,t}\right)\right] \qquad (28)$$

Как следует из (28), кинетика $Q(t)$ определяется скоростями электродных реакций $H_{адс}$, если они малы по сравнению со скоростями получения $H_{адс}$:

$$(W_2 + W_S)\,t_0 \ll k_a N t_0, \quad \frac{\sqrt{D_e t_0}}{l}, \quad \frac{\sqrt{D_H t_0}}{l} \qquad (29)$$

* Десорбция $H_{адс}$ не учитывается из-за достаточно большой ($\gtrsim 1$ эВ) энергии связи M — H (см. разд. 6.2.3).

** Учет поправок, связанных с диффузией e^-_{aq} и H_{aq}, дан в [57, 58, 60].

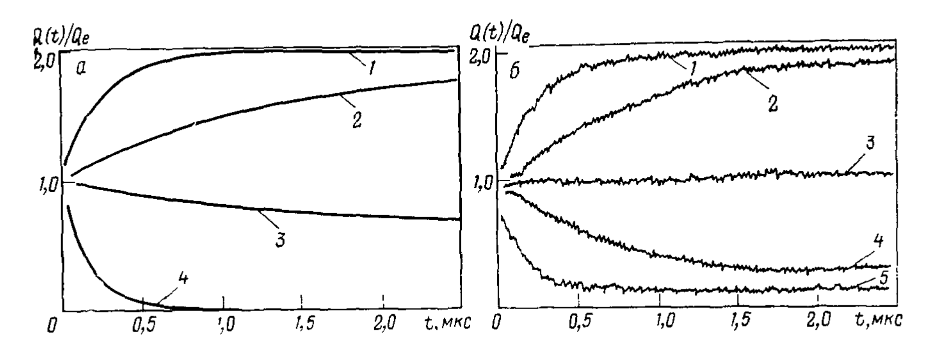


Рис. 6.7.

Кинетические кривые эмиттированного заряда в растворах кислот [63]:
а) расчетные кривые $Q(t)$ [соотношение (20)]: *1* — $W_S = 4 \cdot 10^6$ с$^{-1}$, $W_2 \leqslant 1{,}0 \cdot 10^4$ с$^{-1}$; *2* — $W_S = 7 \cdot 10^5$ с$^{-1}$, $W_2 = 1{,}9 \cdot 10^4$ с$^{-1}$; *3* — $W_S = 1{,}7 \cdot 10^5$ с$^{-1}$, $W_2 = 4{,}7 \cdot 10^5$ с$^{-1}$; *4* — $W_S = 5 \cdot 10^4$ с$^{-1}$; $W_2 = 6 \cdot 10^6$ с$^{-1}$. *б*) экспериментальные кривые в 1 *М* растворе KCl с добавкой 0,1 *М* HCl: *1* — $\varphi = -0{,}9$ В; *2* — ($-0{,}7$) В; *3* — ($-0{,}55$) В; *4* — ($-0{,}4$) В; *5* — ($-0{,}3$) В.

Согласно (20), форма кинетических кривых $Q(t)$ определяется отношением W_2/W_S. При $W_2/W_S \ll 1$ отношение $Q(t)/Q_e$ возрастает от начального значения, равного 1 при $W_S t \ll 1$, когда в раствор эмиттированы электроны, но восстановление H-атомов не успело произойти, до $Q(t)/Q_e = 2$ при $W_S t \gg 1$, когда в раствор дополнительно переходит заряд Q_e в результате электрохимической десорбции. Когда $W_2/W_S = 1$, $Q(t)/Q_e = 1$ при $t > t_0$, поскольку из-за равенства скоростей ионизации и электрохимической десорбции эти процессы не изменяют эмиттированный заряд. При $W_2/W_S \gg 1$ отношение $Q(t)/Q_e$ уменьшается (от 1 при $W_2(t) \ll 1$ до $2W_S/W_2$ при $W_2(t) \gg 1$) вследствие возвращения электронов в электрод при ионизации $H_{адс}$. Изменение формы кинетических кривых при анодном смещении потенциала, увеличивающем W_2/W_S, показано на рис. 6.7. Обработка этих кривых позволяет определить абсолютные значения W_2 и W_S [63].

Отношение W_2/W_S и его зависимость от φ могут быть найдены из отклонения вольтамперных характеристик фототока при стационарном освещении от закона «пяти вторых» [58]. Как и в (28) при $(W_2 + W_S)\,t \gg 1$

$$j_ф/2j_e = Q/2Q_e = \frac{W_S}{W_2 + W_S} \qquad (30)$$

Зависимость $j_ф/2j_e$ от φ (рис. 6.8) показывает, что эффективный тафелевский наклон, равный

$$b_{эфф}^{-1} = b_2^{-1} + b_S^{-1} \qquad (31)$$

(b_2 и b_S — тафелевские коэффициенты для ионизации и электрохимической десорбции $H_{адс}$) составляет 90—120 мВ [60, 64—66].

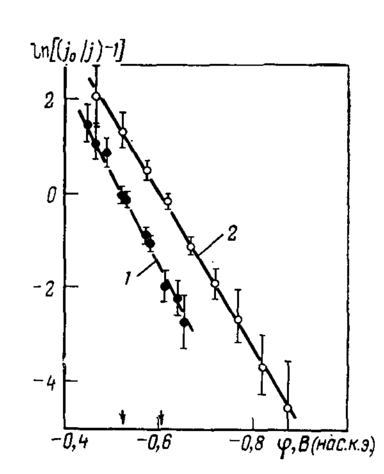


Рис. 6.8.

Зависимость фототока от потенциала в растворах кислот (1 *М* KCl):

1 — 10^{-1} *М* HCl; *2* — 10^{-2} *М* HCl [57]. (Стрелками показаны потенциалы φ*, при которых происходит переход от нормального разряда к квазиравновесному.)

Как видно из (30), $j_ф = j_e$ при $W_2 = W_S$, чему отвечает потенциал φ*. В области $\varphi \approx \varphi^*$ происходит переход от нормального разряда ($\varphi < \varphi^*$) к квазиравновесному ($\varphi > \varphi^*$). Значения φ* по стационарным и импульсным электрохимическим измерениям не соответствуют рассчитанным в [47—61, 67] для перехода от нормального разряда к безбарьерному в растворах, не содержащих поверхностно-активных веществ*.

6.2.6. ИОНИЗАЦИЯ АТОМОВ ВОДОРОДА, АДСОРБИРОВАННЫХ НА РТУТНОМ ЭЛЕКТРОДЕ

Результаты измерений абсолютных значений W_2 в растворах различного состава [63] представлены на рис. 6.9. В 1 *М* KCl в области от —0,25 до —0,60 В коэффициент переноса в реакции (С) составляет 0,33±0,03, а изотопное отношение (отношение констант скорости ионизации $H_{адс}$ в растворах H_2O и $D_{адс}$ в растворах D_2O)—2,5÷3,0. Значения W_2 и β зависят от состава раствора: W_2 падает с уменьшением концентрации ионов Cl^- и возрастает при введении в раствор Br^-. Эти эффекты, обусловленные специфической адсорбцией анионов, не позволяют установить истинные значения W_2 и β, как и в случае разряда ионов водорода в той же области малых перенапряжений (см. разд. 6.1.3). В указанной области потенциалов Φ_2 в 1 *М* и 0,1 *М* KCl изменяется всего на 14 и 7 мВ соответственно, так что поправка W_2 на фактор $\exp[-\beta(e\Delta\Phi_2/kT)]$ и соответствующее ей изменение β не превышают точности измерений. Поскольку избыточный заряд специфически адсорбирующихся анионов, $-q_1$, монотонно возрастает при анодном смещении потенциала, измеренные значения W_2 и β больше истинных. В качестве оценки W_2 и β сверху можно принять значения, измеренные в 0,1 *М* растворах, что дает $W_2 \leqslant 10^7$ с$^{-1}$ при φ=—0,25 В, β⩽0,3. С другой стороны, сравнительно слабое изменение W_2 при изменении q_1 (например, q_1 равно —19 и —5,4 мкКл/см² при φ=—0,35 В в 1 и 0,1 *М* KCl соответственно) показывает, что основной причиной наблюдаемой зависимости $W_2(\varphi)$ является все же изменение с изменением потенциала истинной скорости реакции (С), а не q_1. В противном случае, т. е. при β=0, $\ln W_2 \approx -q_1$ [44], значения W_2 при разных φ совпадали бы в растворах с различной концентрацией Cl^- при равных q_1, что не соответствует полученным данным. Зависимости $W_2(\varphi)$ при постоянных q_1, пересчитанные из значений W_2 для растворов с различной концентрацией Cl^- и Br^- с помощью зависимостей $q_1(\varphi)$ [68—70], приводят к значениям β=0,25÷0,30. Эти оценки дают основание предположить, что истинное значение β составляет 0,2÷0,3, а W_2 имеет порядок 10^7 с$^{-1}$ при потенциале нормального водородного электрода.

* Чтобы объяснить это расхождение, авторы [51] предположили, что атомы водорода, образующиеся по реакции (В) и в результате фотоэмиссии, находятся в различном энергетическом состоянии. В последнем случае, помимо реакций $H_{адс}$, могут происходить быстрые экзотермические реакции ионизации и электрохимического восстановления неадсорбированных атомов водорода (H_{aq}). Однако совпадение результатов стационарных и импульсных фотоэлектрохимических измерений показывает, что вклад реакций H_{aq} мал.

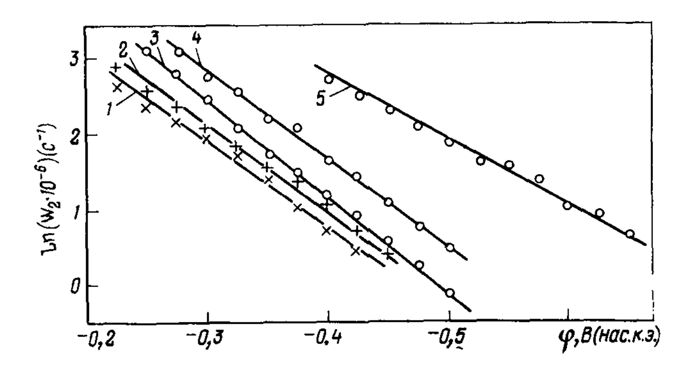


Рис. 6.9.

Зависимость констант скорости ионизации атомов водорода и дейтерия, адсорбированных на ртути, от потенциала [63] в растворах различного состава при 20 °С:

1 0,05 *М* HCl, H_2SO_4; *2* — 0,2 *М* KCl+0,1 *М* HCl; *3* — 1,0 *М* KCl+0,1 *М* HCl; *4* — 0,1 *М* KBr+0,1 *М* HCl; *5* — 1,0 *М* KBr+0,05 *М* HCl.

Согласно принципу детального равновесия (см., например, [71]), константы скорости и коэффициенты переноса реакций (В) и (С) связаны соотношениями

$$\alpha + \beta = 1 \qquad (32)$$

$$\Delta G_р = kT \ln (W_2/W_1) \qquad (33)$$

где $\Delta G_р$ — изменение энергии Гиббса при разряде ионов водорода, равное при η=0 энергии Гиббса реакции (F).

Найденное значение β, отличное от 0,5, означает, что в области от —0,8 до —0,6 В, недоступной для измерений W_1, коэффициент переноса разряда ионов водорода увеличивается до 0,7÷0,8, т. е. при малых напряжениях наблюдаются отклонения от закона Тафеля. На основании указанного изменения α можно вычислить W_1 при потенциале нормального водородного электро-

да, экстраполируя данные рис. 6.2. В [63] найдено, что $W_1 = 10^{-8} \div 10^{-10}$ с$^{-1}$ при $\varphi = -0{,}244$ В, причем интервал W_1 включает ошибку, связанную с неопределенностью как α, так и точки перехода от $\alpha=0{,}5$ к $\alpha=0{,}7$—0,8, лежащей, очевидно, в области (—0,6)—(—0,8) В. Изменение стандартной энергии Гиббса в реакции (В), вычисленное из (33) при найденных значениях W_1 и W_2, составляет 0,87÷0,99 эВ*. Энергия Гиббса адсорбции Н-атома из газовой фазы на ртутном электроде

$$-\Delta G^{\circ}_{\mathrm{a}} = \Delta G^{\circ}_{\mathrm{H}} - \Delta G^{\circ}_{\mathrm{p}} \qquad (34)$$

равна 1,12÷1,24 эВ, а соответствующая ей энергия связи М—Н, вероятно, лежит в интервале 1,45—1,57 эВ**.

6.2.7. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ ДЕСОРБЦИЯ ВОДОРОДА

Суммарная скорость электрохимической десорбции является линейной функцией концентрации ионов водорода:

$$W_S = W_3 N + W_4 \qquad (35)$$

Значения W_3 и W_4 измерены в [57, 72]. Их зависимость от потенциала электрода может быть представлена соотношением

$$W_{3,4} \sim e^{-e\varphi/\gamma_{3,4}} \qquad (36)$$

Значения γ для реакции (D) и (E) на ртутном электроде соответственно равны $0{,}12 \pm 0{,}02$ и $0{,}18 \pm 0{,}03$ эВ. На висмутовом электроде $\gamma = 0{,}19 \pm 0{,}03$ эВ в реакции (D). Реальная энергия активации реакции (D) на этих двух металлах в области (—0,9)—(—1,4) В не превышает точности измерений (0,035 эВ), т. е. реакция (D) является безактивационной при наличии экспоненциальной зависимости ее константы скорости от потенциала электрода (рис. 6.10)***. Энергия активации реакции (E) на ртути и висмуте составляет 0,17÷0,22 эВ и не зависит от потенциала электрода. Изотопный эффект в реакции (D) равен 1,5÷2,0 и 2,0÷2,5 для ртути и висмута соответственно.

---

* Отметим, что расчет ΔG_{p} и ΔG_{a} в реакции (В) полностью основан на экспериментальных данных и не содержит каких-либо дополнительных предположений. Энтальпия реакции не может быть найдена этим путем, так как содержит неизвестную абсолютную энтропию иона водорода.

** В расчет $E_{\mathrm{M-H}}$ входит неизвестная энтропия $\mathrm{H_{адс}}$, которая в [63] принята равной $8{,}4 \cdot 10^{-3}$ кДж/(моль·К) с учетом частот колебаний Н-атома вдоль поверхности.

*** Первоначально вывод о безактивационности электрохимической десорбции сделан в [64—66] на основании стационарных фотоэмиссионных измерений, в которых сумма коэффициентов переноса для W_2 и W_S найдена близкой к 0,5 (при этом предполагалось, что $\beta=0{,}5$). Слабая зависимость $W_3(\varphi)$, строго говоря, могла быть связана с диффузионными ограничениями реакции (D). Этот результат можно считать надежным только после измерений абсолютных значений W_3, которые оказались, по крайней мере, на порядок меньше отвечающих диффузионно-ограниченным реакциям, и установления их зависимости от потенциала при независимости от температуры.

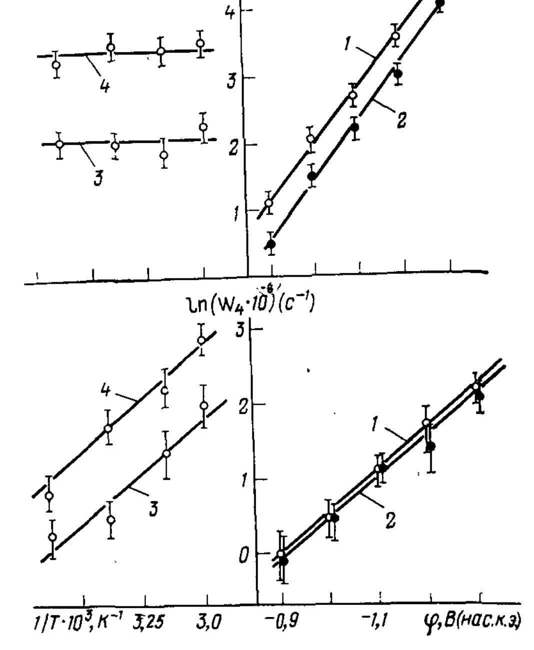


Рис. 6.10.

Зависимости констант скоростей реакций (D) и (E) от температуры и потенциала ртутного электрода (1 *М* раствор KCl):

1 — 22 °С, H_2O; *2* — 22 °С, D_2O; *3* — $\varphi = -1{,}0$ В; *4* — $\varphi = -1{,}2$ В.

Пользуясь значениями W_1, W_2, W_3 и W_4, можно рассчитать эффективную константу скорости ЭВВ и поверхностную концентрацию атомов водорода в процессе ЭВВ [57]. В согласии с представлениями Фрумкина [1], заполнение поверхности $\mathrm{H_{адс}}$ мало во всей рабочей области потенциалов.

6.3. ТЕОРИЯ ГЕРНИ (1931 г.)

Герни [12] исходил из данных [73] о нейтрализации ионов газа на поверхности металла ($A^+ + e^-_{\mathrm{M}} \longrightarrow A$), обусловленной туннельным переходом электрона. Пренебрегая энергией взаимодействия иона с металлом*, Герни представил разность энтальпий начального и конечного состояний в виде

$$\Delta H_{if} = \Phi + e\varphi - I - E_1 + E_2 \qquad (37)$$

где Φ — работа выхода электрона из металла в вакуум; φ — разность потенциалов между металлом и плоскостью разряда **; I — энергия ионизации атома А в газовой фазе; E_1 и E_2 — энергии сольватации иона и атома соответственно.

Очевидно, что туннельный переход электрона является резонансным, т. е. происходит при равенстве энергий начального и ко-

---

* Это отвечает расстояниям металл — ион, превышающим длину кулоновской экранировки в растворе, т. е. расположению иона за внешней плоскостью Гельмгольца.

** Отсчет энергий относительно уровня электрона в вакууме, использованный Герни и в дальнейшем Бокрисом с сотр. [74, 75], требует учета скачков потенциала на границах раздела, что, в частности, приводит к независимости работы выхода из металла в раствор от Ф [76]. Как показано во введении, эта трудность отпадает при отсчете энергий относительно равновесного потенциала электрода.

нечного состояний. Условие перехода электрона с уровня Ферми металла имеет вид

$$\Delta H_{if} = 0 \qquad (38)$$

В приближении Борна — Оппенгеймера электронный переход происходит при неподвижных ядрах. Взаимодействие иона с растворителем создает непрерывный спектр уровней за счет набора конфигураций сольватной оболочки. Для каждой из таких конфигураций электронная энергия различна, и возникает непрерывный спектр энергий конечного состояния. Когда $\Delta H_{if} \neq 0$, при начальной конфигурации ядер резонанс может достигаться только для уровней с энергией $E > \mu$, заселенность которых при $E - \mu \gg kT$

$$N(E) \sim \exp\left(-\frac{E-\mu}{kT}\right) \qquad (39)$$

Константа скорости реакции W_1 пропорциональна множителю (39), так что $\alpha = kT[\partial \ln W_1/\partial(e\varphi)] = 1$. Чтобы получить $\alpha < 1$, Герни учел зависимость E_1 и E_2 от смещения ядер в начальном и конечном состояниях. При этом резонанс может быть достигнут и для электронов, находящихся на уровне Ферми, но при неравновесной конфигурации ядер, поскольку условие (38) выполняется в точке пересечения конфигурационных кривых. Не пытаясь детализировать зависимости E_1 и E_2 от координаты d, а лишь учтя, что наклоны $E_1(d)$ и $E_2(d)$ вблизи $d = d^*$ имеют разный знак, Герни ввел коэффициент переноса с помощью соотношения

$$\alpha = \frac{dE_1}{d(E_1 - E_2)} = \frac{F_1}{F_1 - F_2}, \quad 0 \leqslant \alpha \leqslant 1 \qquad (40)$$

где

$$F_{1,2} = \left(\frac{dE_{1,2}}{dd}\right)_{d=d^*}$$

Считая F_1, F_2 и вероятность туннельного перехода электрона слабо зависящими от E, Герни получил закон Тафеля. Введение $\alpha \neq 1$ является основным достижением работы Герни. Этот фактор, согласно [12], связывает разность энергий электрона в металле и Н-атома в растворе с тепловой энергией иона, требуемой для выполнения условия резонанса, т. е. для достижения точки пересечения термов.

Поскольку теплота активации, получающаяся в модели Герни, оказалась намного больше наблюдаемой, его работа не рассматривалась до 60-х годов. Указав на этот недостаток, Батлер [11] предположил, что продуктом реакции является $H_{адс}$ и ввел в (37) энергию адсорбции. При этом конфигурационной координате был придан смысл расстояния $H—OH_2$ (точнее, координаты реакции в терминах теории активированного комплекса).

6.4. АДИАБАТИЧЕСКИЕ ТЕОРИИ РЕАКЦИЙ ЭВВ

Последующее тридцатилетие (40—60 гг.) было годами безраздельного господства теории активированного комплекса [9], которая и была распространена на реакции ЭВВ (в числе других

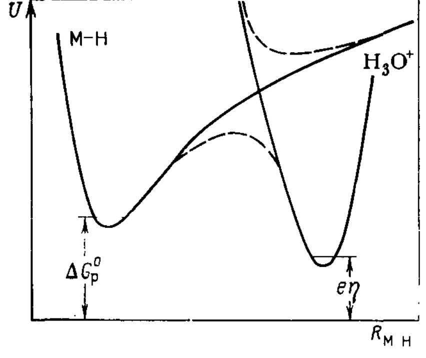


Рис. 6.11.

«Протонные» термы реальных начального и конечного состояний разряда ионов водорода по Темкину [80]. Показано резонансное расщепление в области пересечения термов.

реакций протонного переноса) Хориучи и Поляни [77]. В [77], как и в [11], продуктом реакции (В) считается адсорбированный атом водорода. В модели [77] скорость реакции разряда ионов водорода определяется классическим движением протона по координате реакции $M \ldots H^+—OH_2$ (рис. 6.11) с его нейтрализацией в процессе перехода. Динамика адиабатической нейтрализации наиболее подробно рассмотрена в [78], где электронная волновая функция представлена в духе теории комплексов с переносом заряда [79] в виде линейной комбинации волновых функций начального (ионного) и конечного (нейтрального) состояний. Коэффициенты в этой комбинации зависят от координаты реакции и в точке пересечения термов равны, т. е. заряд, перенесенный в реакционный комплекс, равен $1/2\,e$.

Следует отметить, что в области пересечения невозмущенных термов, показанных на рис. 6.11 пунктиром, происходит смешивание электронных состояний, обусловленное оператором кулоновской энергии. Нет никаких оснований считать возникающее резонансное расщепление малым. Скорее всего, оно сравнимо с характерными энергиями термов и имеет порядок 1 эВ. Большое расщепление приводит к образованию двух термов, и адиабатическое движение системы происходит по нижнему терму. Как и в теории Герни [12], в теории активированного комплекса коэффициент переноса определяется относительной крутизной невозмущенных термов [соотношение (40)]* [77], если резонансное расщепление слабо зависит от координаты.

Вид термов начального и конечного состояний реакции (В), предложенных Батлером [11], подробно анализировался в работах Бокриса с сотр. [74—76]. В начальном состоянии сольватированный ион водорода находится на расстоянии 0,38 нм от поверхности металла, заполненной адсорбированными молекулами воды (рис. 6.12). Его смещение до образования связи М—Н в конечном состоянии составляет около 0,24 нм**. При построении терма

* По этой причине коэффициент переноса часто называют коэффициентом симметрии.

** Авторы [74—76] использовали неоправданно малую длину связи М — Н (0,03 нм), что привело к явно завышенным значениям смещения протона и энергии связи М — Н, превышающим половину энергии диссоциации H_2.

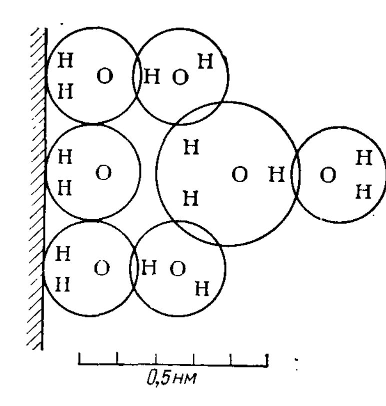


Рис. 6.12.

Пространственное расположение иона водорода в начальном состоянии реакции (B) [75]. При отрицательных потенциалах поверхность электрода заполнена монослоем ориентированных адсорбированных молекул воды.

конечного состояния было предположено в соответствии с более поздними квантово-химическими расчетами [81, 82], что радикал $H_3O\cdot$ является нестабильным и распадается на H и H_2O с выделением энергии около 1 эВ.

Теория активированного комплекса в случае электродных реакций усложнена тем, что каждому состоянию электрона в металле из-за непрерывного распределения квантовых уровней соответствует своя потенциальная поверхность, смещенная по вертикали в соответствии с разностью $E-\mu^*$. Следствием этого является необходимость суммирования по начальному энергетическому распределению электронов даже в адиабатических теориях. В [75, 76] в результате найдено выражение тока разряда

$$j \sim \overline{W}_e N \int\limits_{-\infty}^{\infty} \frac{\exp\left(-\alpha\,\dfrac{E-E_0}{kT}\right)}{1+\exp\left(\dfrac{E-\mu}{kT}\right)}\,dE \qquad (41)$$

где W_e — туннельный фактор для электрона, аналогичный введенному Герни, который можно интерпретировать как трансмиссионный коэффициент в теории активированного комплекса.

Согласно [75, 76], интеграл в (41) имеет максимум при $E=\mu$, т. е. основной вклад в ток разряда вносят туннельные переходы электронов с уровней, расположенных вблизи уровня Ферми. Хотя проведенный Бокрисом с сотр. расчет туннельного фактора выходит за рамки теории активированного комплекса, модель этих авторов весьма близка к модели Хориучи — Поляни, поскольку туннелирование электрона происходит тогда, когда вследствие медленного растяжения связи H^+—OH_2 и изменения сольватной оболочки создается конфигурация ядер, отвечающая резонансу уровня Ферми с незаполненным электронным уровнем иона.

Классический вариант теории активированного комплекса позволяет получить абсолютное значение константы скорости реак-

* Формально для непрерывного спектра адиабатических состояний приближение Борна — Оппенгеймера должно нарушаться. Его применение оправдывается использованием ортогональных квазичастичных функций электронов металла [83].

ции, пользуясь термодинамическими данными и правилом Бренстэда. Ток разряда ионов водорода равен

$$j = e\varkappa N\,\frac{kT}{h}\exp\left(-\frac{\Delta G^{\neq}}{kT}\right) \qquad (42)$$

Из (42), переходя к шкале перенапряжений, находим

$$j = e\varkappa N^{1-\alpha}\,\frac{kT}{h}\exp\left(\frac{\Delta S^{\neq}}{k} - \frac{E_{a,0}-\alpha e\eta}{kT}\right) \qquad (43)$$

Здесь $\varkappa$ — трансмиссионный коэффициент, $\Delta S^{\neq}$ энтропия активации, равная

$$\Delta S^{\neq} = -\alpha\left({}^1/_2 S^\circ_{H_2} - S^\circ_{H_{адс}}\right) \qquad (44)$$

а энергия активации связана с энтальпией реакции (F):

$$E_{a,0} = \alpha\left(\Delta H^\circ_{H} - \Delta H_{адс}\right) \qquad (45)$$

Из соотношений (44) и (45) следует, что энтропия активации ΔS и энергия активации $E_{a,0}$ не содержат характеристик начального состояния, что является прямым следствием выбора шкалы отсчета потенциалов. Это обстоятельство было впервые отмечено Темкиным [80], назвавшим экспериментально измеряемую при постоянном перенапряжении величину $E_{a,0}$ реальной энергией активации. При выводе (44) в [80] предполагалось, что энтропия активированного комплекса может быть представлена в виде

$$S^{\neq} = (1-\alpha)\left(S^\circ_{H_3O^+} + S_e\right) \qquad (46)$$

где S_e — энтропия электронного газа в металле.

При этом

$$\Delta S^{\neq} = -\alpha\left({}^1/_2 S^\circ_{H_2} + S^\circ_{H_2O} - S^\circ_{H_{адс}}\right) \qquad (47)$$

Кришталик (см., например, обзор [40]) предложил для $S^{\neq}$ выражение, отвечающее правилу Бренстеда

$$S^{\neq} = (1-\alpha)\left(S^\circ_{H_3O^+} + S_e\right) + \alpha\left(S^\circ_{H_2O} + S^\circ_{H_{адс}}\right) \qquad (48)$$

и получил для $\Delta S^{\neq}$ соотношение (44).

Из сравнения рассчитанных предэкспоненциальных факторов с экспериментальными данными (табл. 6.1) Темкин [80] и Кришталик [40] оценили величину $\varkappa$. Различие значений $\Delta S^{\neq}$ в [80] и [40], составляющее $\alpha S^\circ_{H_2O}$ [$3{,}49\cdot10^{-2}$ кДж/(моль·К)] приводит к тому, что рассчитанные значения различаются в 65 раз: согласно [80] $\varkappa=0{,}2\div0{,}02$, а в [40] получено $\varkappa\approx10^{-3}$. Это различие привело авторов работ [40, 80] к различным выводам о характере движения протона.

Из сравнения значений $E_{a,0}$, вычисленных из (45), с экспериментальными следует, что либо энтальпия адсорбции атомов водорода мала (для ртути $\Delta H_{адс}\leqslant0{,}2$ эВ), либо имеется дополнительный источник энергии активации (например, реорганизация

среды при переходе). При втором предположении, которое представляется более обоснованным, нет оснований считать, что тот же источник не вносит вклад в энтропию активированного комплекса. Если это так, то оценка $\varkappa$ становится еще более неопределенной.

6.5. РЕОРГАНИЗАЦИЯ РАСТВОРИТЕЛЯ ПРИ ЭЛЕКТРОННОМ ПЕРЕХОДЕ

Необходимость учета реорганизации растворителя следует из активационного характера гомогенных и гетерогенных окислительно-восстановительных реакций, в которых не происходит образования новых химических связей. Типичным примером таковых являются реакции электронного обмена между ионами переменной валентности. Роль среды неявно учитывается в теории активированного комплекса, где координата $H-OH_2$, строго говоря, не совпадает с координатой реакции, которая определяется также подстраиванием растворителя под положение смещающегося протона. Первые оценки энергии активации, связанной с перестройкой среды в реакциях электронного обмена, даны Либби [84] и Рендлсом [85]. Последовательная классическая теория для случая, когда координата реакции не включает изменения химических связей, развита Маркусом [86—90].

В одноэлектронной электродной реакции

$$A_S^+ + e_M^- \longrightarrow A_S \tag{49}$$

переход происходит по гиперповерхности Ω^+, определяемой равенством

$$U_i(q_1, \ldots q_\Omega) = U_f(q_1, \ldots q_2) \tag{50}$$

где U_i и U_f — многомерные термы начального и конечного состояний, зависящие от Ω координат среды*.

Энергия активации определяется минимумом U_i на этой поверхности. Если ввести неопределенный множитель Лагранжа m, то задача определения координат активированного состояния $q_r^{\ddagger}$ сводится к нахождению минимума функционала (51):

$$U(m) = U_i - m\,(U_i - U_f) \tag{51}$$

при условии (50). Считая отклонения координат от равновесных в процессе перехода малыми, можно U_i и U_f представить в виде квадратичных форм:

$$\begin{aligned} U_i &= \Delta H_i^\circ + {}^1/_2 \sum_r \kappa_r^{(i)} \left(q_r - q_r^{(i)}\right)^2 \\ U_f &= \Delta H_f^\circ + {}^1/_2 \sum_r \kappa_r^{(f)} \left(q_r - q_r^{(f)}\right)^2 \end{aligned} \tag{52}$$

---

* Хотя Маркус считал переход адиабатическим, он не учитывал резонансное расщепление термов.

для которых при $\kappa_r^{(f)} = \kappa_r^{(i)}$ условие минимума $U(m)$ по всем координатам $\partial U(m)/\partial q_r = 0$ $(r = 1, \ldots, \Omega)$ приводит к соотношениям

$$q_r^{\ddagger} = q_r^{(i)} + m\left(q_r^{(i)} - q_r^{f}\right) \tag{53}$$

$$E^{\ddagger} - \frac{\left(\Delta H_{if}^\circ + E_p\right)^2}{4E_p} \tag{54}$$

где энергия реорганизации

$$E_p = {}^1/_2 \sum_{r=1}^{\Omega} \kappa_r Q_r^2, \qquad Q_r = q_r^{(i)} - q_r^{(f)} \tag{55}$$

а $\Delta H_{if}^\circ = \Delta H_i^\circ - \Delta H_f^\circ$ — тепловой эффект реакции, содержащий $e\varphi$ в виде слагаемого

$$m - \frac{1}{2} - \frac{\Delta H_{if}}{2E_p} \tag{56}$$

и, как видно из (54), равно коэффициенту переноса.

Отметим, что в отличие от предыдущих моделей в рассмотрении Маркуса существует область потенциалов ($|\Delta H_{if}^\circ| \ll E_p$), в которой коэффициент переноса равен $^1/_2$, что является прямым следствием симметричности термов по координатам среды. В расчетах E_p отдельно рассчитывается дальнодействующее взаимодействие электрона со средой в модели диэлектрического континуума и перестройка сольватной оболочки. Согласно [91], для гомогенной реакции $Fe^{3+} + Fe^{2+} \rightleftarrows Fe^{2+} + Fe^{3+}$ второй вклад составляет около 20% E_p. Расчеты E_p в микроскопических моделях, выполненные в ряде работ (см., например, [92]), дают значения 1—2 эВ для гомогенных внешнесферных реакций электронного переноса, протекающих в водных растворах, что согласуется с экспериментально измеренными энергиями активации.

В соотношение (54), полученное Маркусом, вместо разности энтальпий входит разность энергий Гиббса ΔG_{if}. Этот переход мы обсудим ниже.

В теории Маркуса движение растворителя является классическим. Как показано в цикле работ [93—96], такое рассмотрение справедливо лишь для степеней свободы, характеристические частоты которых ω_r удовлетворяют условию

$$\omega_r \ll \frac{kT}{\hbar} \tag{57}$$

Между тем, частотный спектр растворителя, например воды [97, 98], содержит частоты внутри- и межмолекулярных колебаний, не удовлетворяющие этому условию. Движение по этим координатам является квантовым. В модельных расчетах [93—95] растворитель рассматривался как система двух групп осцилляторов с частотами $\omega_1 \ll kT/\hbar$ и $\omega_2 \gg kT/\hbar$ и для описания перехода по высокочастотным координатам использовался формализм теории безыз-

лучательных электронных переходов, разработанный ранее для описания кинетических явлений в полупроводниках [99, 100]. Было показано, что входящая в (54) энергия реорганизации относится только к классическим степеням свободы, тогда как квантовые степени свободы определяют предэкспоненциальный множитель. Для непрерывного спектра реальной среды такое модельное описание является недостаточным.

Рассмотрение электронного переноса в полярной среде с непрерывным спектром, основанное, как и описание Маркуса, на линейности реорганизующейся диэлектрической среды, т. е. справедливости уравнений Максвелла, впервые дано в [91, 101]. В частном случае, когда $\Delta H_{if}=0$, вероятность перехода w пропорциональна сомножителю

$$w \sim e^{-L} \tag{58}$$

$$L = \frac{2B}{\pi\hbar}\int_0^\infty \frac{\varepsilon''(\omega)}{|\varepsilon'(\omega)|^2}\,\mathrm{th}\,\frac{\hbar\omega}{4kT}\,\frac{d\omega}{\omega^2} \tag{59}$$

$$B = \frac{1}{8\pi}\int (\Delta \boldsymbol{D})^2\, d^3\boldsymbol{r} \tag{60}$$

где $\varepsilon(\omega)=\varepsilon'(\omega)+i\varepsilon''(\omega)$ — комплексная диэлектрическая проницаемость среды; $\Delta\boldsymbol{D}(\boldsymbol{r})$ — изменение электрической индукции, создаваемой переносимым зарядом в начальном и конечном состояниях.

Как видно из (58) и (59), вклад в энергию активации вносит только интегрирование по низким частотам, для которых $\hbar\omega/4kT \ll 1$, а высокочастотная часть спектра $[th(\hbar\omega/4kT)\approx 1]$ не зависит от T. Фактически это уменьшает энергию реорганизации. Как показал числовой расчет, в котором использовался экспериментально измеренный спектр $\varepsilon(\omega)$ [91], для $\Delta H_{if}/E_p < 1$ в водных растворах при 300 K пропорциональную $1/T$ часть L можно представить в виде

$$L \approx \frac{\left(E_p' + \Delta H_{if}^\circ\right)^2}{4E_p' kT} \tag{61}$$

при $E_p'=0{,}81\ E_p$. Этот сомножитель является мерой участия классических степеней свободы при электронном переносе.

Для рассмотренных выше реакций электронного переноса, в которых не меняются химические связи и частоты гармонических колебаний среды ($\kappa_r^{(i)}=\kappa_r^{(f)}$), энтропия системы не изменяется при переходе и $\Delta H_{if}=\Delta G_{if}$. При обобщении (50)—(54) на реальные системы, для которых эти условия не выполняются, возникает вопрос: что входит в (54) — энтальпия или энергия Гиббса реакции? Анализ, проведенный Маркусом [87], показал, что суммирование по всем возможным классическим траекториям перехода (в

смысле теории абсолютных скоростей) приводит к замене ΔH_{if}° на ΔG_{if}°:

$$\frac{(\Delta H_{if}+E_p)^2}{4E_p} \longrightarrow \frac{(\Delta G_{if}+E_p)^2}{4E_p} \tag{62}$$

Хотя очевидность такой замены следует из принципа детального равновесия для констант скоростей прямой (w_{if}) и обратной (w_{fi}) реакции [см. (25)], следует рассмотреть эту замену более подробно*.

Для вероятности перехода справедливо соотношение

$$w_{if} = \frac{2\pi\beta^2}{\hbar}\sum_{n_i,\,n_f}\frac{e^{-E_{n_i}/kT}}{Z_i}\,\delta(E_{n_i}-E_{n_f}) \tag{63}$$

где β — матричный элемент электронного перехода; Z_i — статистическая сумма начального состояния, суммирование проводится по всем начальным и конечным состояниям, нумеруемым индексами n_i и n_f.

Используя интегральное представление δ-функции, перепишем (63) в виде

$$w_{if} = \frac{\beta^2}{\hbar^2}\int_{-\infty}^{\infty}\sum_{n_i,\,n_f}\frac{e^{-E_{n_i}/kT}}{Z_i}\exp\left(ix\,\frac{E_{n_i}-E_{n_f}}{\hbar}\right)dx \tag{64}$$

Поскольку в точке перевала значение x является чисто мнимым

$$x = iy\,\frac{\hbar}{kT}, \qquad Im\,y = 0 \tag{65}$$

находим

$$w_{if} = \frac{\beta^2}{\hbar^2}\,A\exp\left(-\frac{\Lambda(y_0)}{kT}\right) \tag{66}$$

где

$$A = \sqrt{2\pi kT}\left[\left(\frac{\partial^2\Lambda}{\partial y^2}\right)_{y=y_0}\right]^{-1/2} \tag{67}$$

$$\exp[-\Lambda(y_0)/kT] =$$

$$= \frac{\sum\limits_{n_i,\,n_f}\exp\left[-\frac{(1+y_0)E_{n_i}-y_0E_{n_f}}{kT}\right]\int\exp\left[-\frac{(1+y_0)E_{\text{кл}}^{(i)}-y_0E_{\text{кл}}^{(f)}}{kT}\right]d\Gamma_{\text{кл}}}{\sum\limits_{n_i}\exp\left(-\frac{E_{n_i}}{kT}\right)\int\exp\left[-\frac{E_{\text{кл}}^{(i)}(p,q)}{kT}\right]d\Gamma_{\text{кл}}} \tag{68}$$

* Необходимость рассмотрения следует из того, что в [87] не учитывалось изменение частот среды, а в расчетах [93—96], в отличие от [86—90], фигурирует энтальпия, а не энергия Гиббса реакции.

а y_0 находится из условия

$$\left(\frac{\partial \Lambda}{\partial y}\right)_{y=y_0} = 0 \qquad (69)$$

В (68) проводится интегрирование по фазовому пространству классических степеней свободы ($d\Gamma_{кл} = \Pi dp_i dq_i$) и суммирование по квантовым степеням свободы, причем все степени свободы считаются нормальными гармоническими колебаниями, но их положения равновесия (0 и Q_r) и силовые постоянные ($\kappa_r^{(i)}$ и $\kappa_r^{(f)}$) различны в начальном и конечном состояниях. Потенциальные энергии этих состояний определяются соотношением (50). Когда в переходе участвует Ω степеней свободы

$$Q_r \sim \Omega^{-1/2}, \qquad \kappa_r^i - \kappa_r^{(f)} \sim \Omega^{-1} \qquad (70)$$

что следует из конечности энергии и энтропии реорганизации при $\Omega \longrightarrow \infty$. Вычисляя интегралы в (68), получаем

$$e^{-\frac{\Lambda(y_0)}{kT}} = \frac{\sum\limits_{n_i, n_f} \exp\left[-\frac{1+y_0}{kT}\left(E_{ni} + G^\circ_{i,кл}\right) + \frac{y_0}{kT}\left(E_{nf} + G^\circ_{f,кл}\right) - \frac{y_0(1+y_0)}{kT} E_p\right]}{\sum\limits_{n_i} \exp\left(-\frac{E_{n_i} + G_{i,кл}}{kT}\right)} \qquad (71)$$

В (71) использовано определение энергии Гиббса

$$e^{-G_{кл}/kT} = \int e^{-\frac{U_{кл}+T_{кл}}{kT}} d\Gamma_{кл} \qquad (72)$$

в котором кинетическая энергия $T_{кл}$ считается постоянной и выпадает из всех дальнейших выражений. Входящая в (71) энтропия ($G^\circ_{if} = H^\circ_{if} + TS^\circ_{if}$) для классических степеней свободы в гармоническом приближении равна

$$S^\circ_{if} \approx k \sum_{r=1}^{\Omega} \ln \frac{\hbar\omega_r}{kT} \qquad (73)$$

Изменение энтропии обусловлено изменением частот колебаний классической подсистемы:

$$\Delta S^\circ_{if} \approx k \sum_{r=1}^{\Omega} \frac{\delta\omega_r}{\omega_r}, \qquad \delta\omega_r = \omega_r^{(i)} - \omega_r^{(f)} \ll \omega_r^{(i)} \qquad (74)$$

Из (71) следует, что вероятность перехода зависит от изменения энергии ΔG°_{if} классической подсистемы, определяемой как реорганизацией среды, так и самих реагентов.

В применении к реакции (В) соотношения (52) и (54) позволяют получить закон Тафеля лишь в узкой области перенапряжений вблизи $\Delta G^\circ_{if} - e\eta \approx 0$. Чтобы расширить область примерного постоянства α ($\Delta\alpha = \pm 0{,}05$) до наблюдаемой экспериментально, необходимы большие значения E_p ($E_p \geqslant 4$ эВ), которым отвечают токи разряда, на несколько порядков меньшие измеряемых, т. е. модель Маркуса не в состоянии объяснить закон Тафеля при наблюдаемых токах разряда.

Соотношение (54) выполняется при

$$|\Delta G^\circ_{if} - e\eta| < E_p \qquad (75)$$

При $\Delta G_{if} - e\eta > E_p$ энергия активации становится равной ΔH_{if}, т. е. реакция становится безбарьерной. Для безактивационных реакций $\Delta G_{if} - e\eta < -E_p$. Изменение α, согласно (54), должно происходить в широкой области потенциалов, размеры которой увеличиваются с ростом E_p, так что резкий переход от $\alpha = 0{,}5$ к $\alpha = 1{,}0$ не соответствует рассмотренной модели.

6.6. МОДЕЛИ ПРОТОННОГО ПЕРЕНОСА

Роль туннельного переноса протона в реакции (В) впервые рассмотрена Эйрингом и Топли [102], рассчитавшими вероятность квантового перехода протона и дейтона через барьер с учетом разности частот колебаний связей OH и OD. Аналогичные расчеты проводили в дальнейшем многие авторы для различной формы и параметров барьера [103—106]. Христов [103, 104] предложил рассматривать ток разряда как сумму

$$j = j_1 + j_2 \qquad (76)$$

слагаемые которой соответствуют подбарьерному (j_1) и надбарьерному (j_2) прохождению. При $j_1 \gg j_2$ коэффициент b больше классического и не зависит от температуры. Отношение j_2/j_1 возрастает с увеличением температуры, вызывая уменьшение b и фактора изотопного разделения. Уменьшение последнего с ростом перенапряжения связано с уменьшением высоты барьера. Бокрис и Мэтьюз [105] в качестве меры туннельных переходов протона ввели туннельный трансмиссионный коэффициент, равный отношению туннельного тока к классическому:

$$\tau = j/j_{кл} = \frac{1}{kT} \exp\left(-\frac{E^* - E_0}{kT}\right) \int_{E_0}^{\infty} w_H(E) \exp\left(-\frac{E - E_0}{kT}\right) dE \qquad (77)$$

где $w_H(E)$ — вероятность туннельного перехода протона с энергией E; E^* — высота барьера.

Рассчитанные в [105] зависимости фактора H/T-разделения от перенапряжения согласуются с экспериментом при переносе протона с внешней плоскости Гельмгольца (длина туннелирования около 0,2 нм при высоте барьера Эккарта около 1 эВ). Уменьше-

ние роли туннельных переходов с ростом температуры приводит к зависимости $b(T)$, качественно согласующейся с соотношением (12).

Общим для перечисленных работ является рассмотрение движения протона вне связи с переносом электрона и реорганизацией среды. Ограниченность модели не позволяет считать согласие расчета с экспериментом доказательством ее корректности.

Квантово-механическое рассмотрение реакции (В) с учетом движения протона и растворителя дано в [107] (см. также [96]). Считая движение электрона быстрым по отношению к колебаниям протона и растворителя, а движение протона — к колебаниям растворителя (т. е. в двойном адиабатическом приближении), авторы [107] нашли, что вероятность перехода с участием колебательных состояний протона n_i и n_f равна:

$$w_{n_i, n_f} = \varkappa_{n_i, n_f} \frac{\omega_0}{2\pi} \exp\left[-\frac{(\Delta H_{if} + E_p)^2}{4E_p kT}\right] \qquad (78)$$

Показатель экспоненты в (78) совпадает с (54). Отличие от реакций электронного переноса заключается в том, что предэкспонент зависит не только от электронной, но и протонной волновых функций:

$$\varkappa_{n_i, n_f} = \begin{cases} |L_{n_i, n_f}|^2/L_0 < 1 & \text{неадиабатический переход} \\ 1 & \text{адиабатический переход} \end{cases} \qquad (79)$$

где

$$L_{n_i, n_f} = \beta S_{n_i, n_f}, \qquad L_0^2 = (\hbar\omega_0)^2 \frac{kTE_p}{4\pi^3} \qquad (80)$$

$$S_{n_i, n_f} = \langle \overline{\chi}_{n_i}(R) \mid \chi_{n_f}(R) \rangle \qquad (81)$$

(β — электронный матричный элемент). Усреднение (78) по энергетическому распределению электронов в металле дает выражение для парциального тока:

$$j_{n_i, n_f} = 2eN_S\rho_0 \frac{\omega_0}{2\pi} \varkappa_{n_i, n_f} \int_0^\infty \frac{\exp\left(-\dfrac{E - E_{n_i, n_f}}{kT}\right)}{1 + \exp\left(\dfrac{E - \mu}{kT}\right)} dE \qquad (82)$$

где $E_{n_i,n_f} = E_p + \mu + U^\circ_{n_i} - U^\circ_{n_f} - e\eta$; ρ_0 — плотность электронов в металле вблизи уровня Ферми; N_S — поверхностная концентрация H_3O.

Полный ток является суммой токов (82), соответствующих различным n_i и n_f. Однако, по оценке [107], основной вклад вносит переход из основного начального состояния на нулевой колебательный подуровень конечного (при этом $U^\circ_{ni} - U^\circ_{nf} = \Delta H^\circ_{if}$). Оценка интеграла (82) в предположении, что основную роль играют электроны, находящиеся на уровне Ферми, позволяет выделить три области токов, отвечающие безбарьерному, нормальному

и безактивационному разряду. Соотношения (78)—(82) совпадают с полученными в теории Маркуса и, как и последние, не согласуются с экспериментом, что является следствием сделанных приближений (выбора одинаковых протонных термов начального и конечного состояний, неучета зависимости матричных элементов β и S_{n_i, n_f} от энергии и отсутствия суммирования по распределению Ферми), за счет которых перенос протона привел лишь к изменению предэкспонента, не изменив зависимостей $W(\eta, T)$ по сравнению с теорией Маркуса. В модели [107] не объясняются ни закон Тафеля, ни зависимости фактора изотопного разделения от потенциала электрода и коэффициента b от температуры*.

6.7. МОДЕЛЬ РЕАКЦИОННЫХ КОМПЛЕКСОВ

В основу модели реакционных комплексов положены следующие предположения [109]:

1) реакции (В) и (D) являются реакциями туннельного переноса электрона из металла в реакционный комплекс, причем длина туннелирования превышает толщину слоя Гельмгольца,

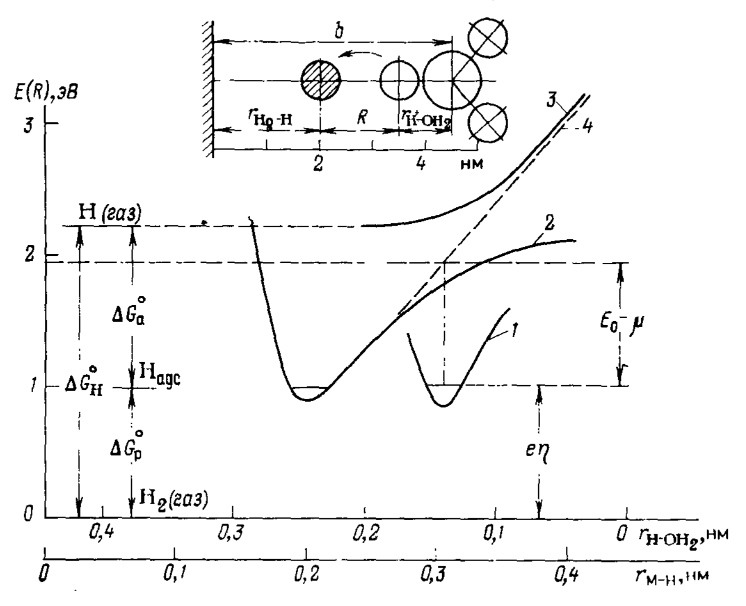


Рис. 6.13.

Примерная конфигурация реакционного комплекса и вид термов в реакции (В).

* Исключением является уточнение модели Батлера — Бокриса, связанное с заменой гармонических термов ангармоническими [52, 108], для которых закон Тафеля может быть получен соответствующим выбором трех подгоночных параметров.

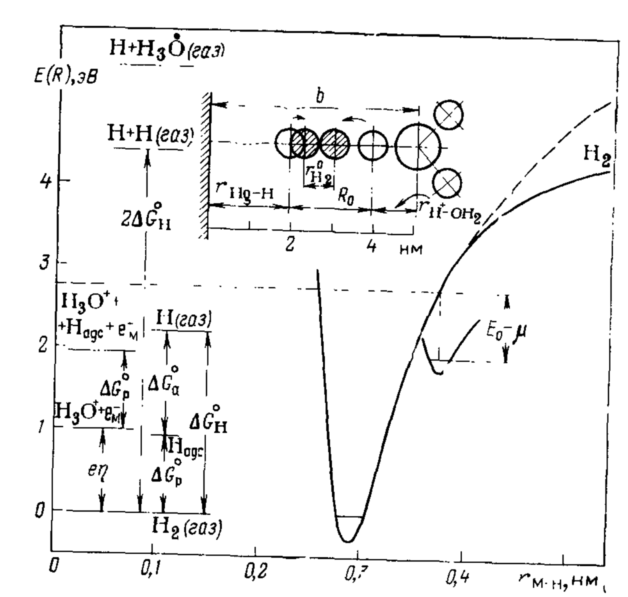


Рис. 6.14.

Примерная конфигурация реакционного комплекса и вид термов при электрохимической десорбции водорода по реакции (D).

2) терм конечного состояния из-за нестабильности радикала H_3O является распадным и на больших расстояниях $H—OH_2$ переходит в терм продукта [$H_{адс}$ и H_2 в реакциях (B) и (D) соответственно], так что электронный переход сопровождается спонтанным отрывом атома водорода от $H_3O\cdot$.

Возможность подобного механизма разряда ионов водорода [туннельный электронный переход (нейтрализация) и последующий отрыв атома водорода с его переходом в адсорбированное состояние] качественно обсуждались Конуэем и Соломоном [18, 26]. Выбор длины туннелирования (т. е. расстояния $M\cdots H^-—OH_2$) и вида терма конечного состояния соответствует модели Бокриса и Мэтьюза [75, 76], рассмотренной в разд. 6.4.

Примерная конфигурация реакционных комплексов и соответствующая ей схема термов показаны на рис. 6.13 и 6.14. Равновесное расстояние Hg (металл)—H принято равным длине связи Hg—H в гидриде ртути (0,18 нм). Терм начального состояния в реакции (B) (рис. 6.13, кривая *1*) построен для равновесного расстояния H—O и частоты колебаний в H_3O^+, равных 0,105 нм и 0,4 эВ соответственно. Терм конечного состояния (кривая *4*) построен на основе кривой Морзе для $H_{адс}$ при энергии связи 1,5 эВ и частоте колебаний Hg—H в гидриде 0,17 эВ (кривая *2*) и распадного терма $H_3O\cdot$, рассчитанного в [82] (кривая *3*). Энергия диссоциации $H_3O\cdot$ равна —1,0 эВ. Длина туннелирования электрона —0,45 нм. Относительное расположение термов соответствует $\eta = 1$ В. Терм конечного состояния в реакции (D) (рис. 6.14, пунктирная линия) сконструирован из кривой Морзе для H_2 (сплошная линия) и распадного терма $H_3O\cdot$. Длина туннелирования электрона —0,5 нм, $\eta = 1$ В. Выбор линейной конфигурации комплексов не является критическим. Учет других конфигураций не влияет на результаты расчета при условии, что для них длина туннелирования электрона меняется незначительно.

Энергии начального и конечного состояний в реакциях (B) и (D) равны соответственно

$$\text{(B)}\ \begin{cases} G_i - e\eta \\ G_f^\circ - \Delta G_H^\circ - \Delta G_a^\circ \end{cases} \qquad \text{(D)}\ \begin{cases} G_i = \Delta G_H^\circ - \Delta G_a^\circ + e\eta \\ G_f^\circ = 0 \end{cases} \tag{83}$$

Как будет ясно из дальнейшего, расчет, выявляющий зависимости $w(\eta, T)$, не требует детальных знаний термов, что позволяет воспользоваться приведенным выше качественным построением. Выбор длины туннелирования *b*, определяемый, очевидно, энергией вертикального перехода $E_i(R_0) - E(R_0)$ [72], будет уточнен при сопоставлении результатов расчета с экспериментом.

6.8. РАСЧЕТ ВЕРОЯТНОСТИ ЭЛЕКТРОННОГО ПЕРЕХОДА

Переход электрона происходит вертикально, и его вероятность необходимо умножить на соответствующий франк-кондоновский фактор, определяемый относительным расположением и конфигурацией термов в области минимума начального состояния R_0. Следует подчеркнуть, что, поскольку разность энергий начального и конечного состояний зависит от энергии электрона *E*, франк-кондоновский фактор также зависит от *E*. Вероятность переноса электрона из металла в реакционный комплекс равна

$$w = \int_0^\infty \frac{\chi(E)\,\theta(E)}{1 + \exp\left(\dfrac{E-\mu}{kT}\right)}\,dE \tag{84}$$

где $\chi(E)$ — вероятность туннельного проникновения электрона с энергией *E*; $\theta(E)$ — франк-кондоновский фактор при этом переходе*.

Расчет $\chi(E)$ на основе общей теории туннелирования электронов из металла [112] проведен в [72]. В модели изотропного элек-

* Формула (84) должна быть статистически усреднена по колебательным подуровням протона в начальном состоянии. Учет возбужденных колебательных состояний протона, проведенный в [109—111], показывает, что их вклад оказывается несущественным для обеих рассматриваемых реакций. Чтобы не загромождать дальнейшие выкладки, мы это усреднение не проводим.

тронного газа

$$\chi(E)=\frac{2\alpha\sqrt{2Em}}{m\varkappa q}\exp\left(-\frac{2}{\hbar}\int_0^b |p|\,dx\right) \tag{85}$$

где

$$\varkappa=\sqrt{2mV(E)},\qquad \alpha=\sqrt{2m\,[V(E)-E_f(R_0)]} \tag{86}$$

Высота барьера для электрона с энергией E равна

$$V(E)=V_0+\mu-E \tag{87}$$

где V_0 — разность работ выхода из металла и из раствора при $\eta=0$.

В дальнейшем расчете удобно зафиксировать расположение термов при произвольно выбранном потенциале (например, $\eta=0$). При этом сдвиг уровня Ферми при изменении η равен

$$\mu=\mu_0+e\eta \tag{88}$$

а высота барьера для электрона, находящегося на уровне Ферми

$$V(\mu)=V_0-e\eta \tag{89}$$

При $E\approx\mu$, $\sqrt{2Em}=\hbar\kappa_F$. Для ртути импульс электрона на уровне Ферми равен $1/\kappa_F=0{,}5$ нм (см., например, [113]). Подставляя также в (85) значения α, $\varkappa$ и b, соответствующие нашей модели, находим, что предэкспоненциальный фактор имеет порядок 10^{14} с$^{-1}$.

Энергетическая зависимость $\chi(E)$ определяется экспоненциальным сомножителем, который при $E\sim\mu$ для удобства можно представить в виде

$$\chi(E)=\chi_0\exp\left(-\frac{V(E)}{\gamma}\right) \tag{90}$$

где, в частности, для параболического барьера* вида

$$V(x)=V-\frac{\kappa_0}{2}\left(x-\frac{b}{2}\right)^2 \tag{91}$$

$$\gamma=\frac{h}{2\pi}\sqrt{\frac{\kappa_0}{m}}=\frac{2}{\pi}\sqrt{VE_b},\qquad E_b=\frac{\hbar^2}{2mb^2} \tag{92}$$

При $b=0{,}5$ нм, $E_b=0{,}12$ эВ и $\gamma=0{,}2\div0{,}3$ эВ при $V=1\div2$ эВ.

6.9. РАСЧЕТ ФРАНК-КОНДОНОВСКОГО ФАКТОРА

При данной энергии E электрон переходит в конечное состояние с координатой R, отличной от R_0, причем в области $R<R_0$ энергию распадного терма представим в виде

$$E_f(R)=E_f(R_0)+F(R-R_0)<E_f(R_0) \tag{93}$$

* Выбор формы барьера несуществен, поскольку V является подгоночным параметром, который, судя по энергии дна зоны проводимости в воде, найденной по данным фотоэмиссии из металла в раствор [58], лежит в области 1—2 эВ.

Франк-кондоновский фактор по координате протона $\theta_0(E)$ равен

$$\theta_0(E)=\left|\int\varphi_0(R)\,\varphi_E(R)\,dR\right|^2 \tag{94}$$

В (94) входят колебательная функция начального состояния φ_0 и функция атома водорода в конечном состоянии отталкивательного типа φ_E. Анализ этого интеграла [125] показывает, что для $R(a,\,b)$ справедливо выражение

$$R^2(a,\,b)\approx\frac{2\pi}{\sqrt{1+\nu}}\,e^{-a^2} \tag{95}$$

$$a=\frac{E_f-E_f(R_0)}{F\delta},\qquad b=\frac{\hbar\omega}{6F\delta},\qquad \nu=12ab$$

где $\delta^2=\hbar/\omega M$ — квадрат амплитуды нулевых колебаний в начальном состоянии.

Предположение о непрерывном спектре конечного состояния требует определенных пояснений. Если бы продукт реакции (Н-атом) был изолирован от среды, его движение в конечном состоянии было бы квантованным, и переход происходил бы при определенных дискретных значениях энергии, что противоречит (93). Однако сильное взаимодействие между колебаниями реакционного комплекса и среды уширяет уровни и переводит дискретный спектр в непрерывный. В квантовом случае дефект резонанса может передаваться в непрерывный спектр колебаний среды, и эффективная ширина уровней равна $2\sqrt{E_\text{р}kT}$. Поскольку максимальный дефект резонанса для колебательных подуровней протона составляет $^1/_2\hbar\omega_0$, условие отсутствия резонансов, имеющее вид

$$\hbar\omega_0<4\sqrt{E_\text{р}kT} \tag{96}$$

выполняется даже для колебаний H_2 при $E_\text{р}\geqslant1$ эВ.

Франк-кондоновский фактор, обусловленный реорганизацией среды, представим в виде

$$\theta_\text{р}(\varepsilon)=\frac{1}{\sqrt{4\pi E_\text{р}kT}}\exp\left[-\frac{(\varepsilon+E_\text{р})^2}{4E_\text{р}kT}\right] \tag{97}$$

где ε — вызванное реорганизацией изменение энергии Гиббса начального состояния, имеющего энергию E.

Поскольку энергия вертикального перехода делится между двумя координатами (протона и среды), необходимо провести суммирование всех возможных путей реакции, отвечающих различным значениям ε. Интегрируя $\theta_0\theta_\text{р}$ по всем ε, получаем*

$$\theta(E)=\int_{-\infty}^{\infty}\theta_0(\varepsilon)\,\theta_\text{р}(\varepsilon)\,d\varepsilon=\frac{1}{\sqrt{\pi(F^2\delta^2+4E_\text{р}kT)}}\exp\left[-\frac{[E_\text{р}+E_f(R_0)-E]^2}{4E_\text{р}kT+F^2\delta^2}\right] \tag{98}$$

* В расчете учтено, что при энергии реорганизации, равной ε, разность энергий вертикального перехода по протонной координате равна $E_f(R_0)-E-\varepsilon$.

6.10. ВЕРОЯТНОСТЬ ПЕРЕХОДА

Подставляя (90) и (98) в (84), находим

$$w = w_0 \Phi(q, c) \tag{99}$$

где

$$w_0 = \chi_0 \frac{\boldsymbol{k}T}{\sqrt{\pi\Lambda}} \exp\left[-\frac{V - \widetilde{E}_0}{\gamma} + \left(\frac{\Delta}{2\gamma}\right)^2\right] \tag{100}$$

$$\Phi(q, c) = e^{-qc^2} \int\limits_{-\infty}^{\infty} e^{-qx^2} \frac{e^{px}}{1 + e^x}\, dx \tag{101}$$

$$q = \left(\frac{\boldsymbol{k}T}{\Delta}\right)^2, \quad c = \frac{\widetilde{E}_0 - \mu}{\boldsymbol{k}T} + \frac{\Delta^2}{2\gamma \boldsymbol{k}T}, \quad p = 2cq$$

$$\Delta^2 = F^2\delta^2 + 4E_p\boldsymbol{k}T, \qquad \widetilde{E}_0 = E_p + E_f(R_0) \tag{102}$$

Поскольку $q \ll 1$, интеграл (101) может быть вычислен методом перевала. Рассмотрим случаи $p > 1$ и $p < 1$ отдельно. При $p > 1$ точка перевала $x_m \approx \frac{p-1}{2q} \gg 1$ соответствует области энергий вблизи $\widetilde{E}_0$, т. е. термически активированным переходам, близким к вертикальному. Вероятность перехода и энергия активации соответственно равны

$$w \approx \chi_0 \exp\left[-\frac{V - \widetilde{E}_0}{\gamma} - \frac{\widetilde{E}_0 - \mu}{\boldsymbol{k}T} + \frac{F^2\delta^2 + 4E_p\boldsymbol{k}T}{(\boldsymbol{k}T)^2}\left(1 - \frac{\boldsymbol{k}T}{\gamma}\right)^2\right] \tag{103}$$

$$E_a = -\frac{\partial \ln w}{\partial (1/\boldsymbol{k}T)} = E_f(R_0) - \mu + E_p\left(\frac{\boldsymbol{k}T}{\gamma}\right)^2 - \frac{F^2\delta^2}{2\boldsymbol{k}T}\left(1 - \frac{\boldsymbol{k}T}{\gamma}\right) \approx E_f(R_0) - \mu \tag{104}$$

т. е. энергия активации пропорциональна энтальпии реакции (сдвигу химического потенциала), а коэффициент переноса близок к 1:

$$\alpha = \boldsymbol{k}T \frac{\partial \ln w}{\partial \mu} \approx 1 - \exp\left(-\frac{p-1}{2q}\right) \tag{105}$$

Условие $p > 1$ при $kT/\gamma \ll 1$ [см. (102)*] означает, что

$$E_f(R_0) - \mu > E_p + \frac{F^2\delta^2}{2\boldsymbol{k}T} \tag{106}$$

Когда $F = 0$, $E_f(R_0) - \mu$ равно энергии Гиббса реакции $\Delta G^\circ_{if} - e\eta$ и условие (106) соответствует безбарьерному разряду в теории Маркуса. При $F \neq 0$

$$E_f(R_0) - \mu = \Delta G^\circ_{if} - e\eta + E'_p \tag{107}$$

* Из (92) следует, что при $V = 1$ эВ $kT/\gamma = 1$ отвечает длина туннелирования около 5 нм.

где E'_p — энергия реорганизации по протонной координате, так что α и $-\partial E_a/\partial\mu$ могут стать близкими к единице вне зависимости от величины ΔG°_{if}, в частности, и для экзотермических реакций.

Это отличие от модели Маркуса связано с тем, что вероятность вертикального перехода не зависит от положения минимума терма конечного состояния.

Когда $p < 1$, т. е.

$$E_f(R_0) - \mu < E_p\left(1 - \frac{2\boldsymbol{k}T}{\gamma}\right) + \frac{F^2\delta^2}{2\boldsymbol{k}T}\left(1 - \frac{\boldsymbol{k}T}{2\gamma}\right) \tag{108}$$

значение w определяют уровни, лежащие вблизи μ. При дополнительном условии

$$2q \ln \frac{p}{1-p} < p < 1 \tag{109}$$

из (101) находим, что

$$w \approx \chi_0 \frac{\boldsymbol{k}T\sqrt{2}}{F^2\delta^2 + 4E_p\boldsymbol{k}T} \exp\left[\frac{V - \mu}{\gamma} - \frac{(\widetilde{E}_0 - \mu)^2}{F^2\delta^2 + 4E_p\boldsymbol{k}T} + (p - 1/2) \ln\frac{p}{1-p}\right] \tag{110}$$

$$E_a \approx E_p\left(p - \frac{\boldsymbol{k}T}{\gamma}\right) - \frac{(\widetilde{E}_0 - \mu)}{4E_p}\left(1 + \frac{F^2\delta^2}{4E_p\boldsymbol{k}T}\right)^{-2} \tag{111}$$

$$-\frac{\partial E_a}{\partial \mu} \approx p - \frac{\boldsymbol{k}T}{\gamma}, \quad \alpha \approx p - 2q\left[\ln\frac{p}{1-p} + \frac{p - 1/2}{p(1-p)}\right] \tag{112}$$

Соотношение (110) справедливо при $p \to 0$ при замене предэкспонента на

$$\chi_0 \frac{\gamma}{F\delta\sqrt{\pi}} \; \frac{F^2\delta^2}{F^2\delta^2 + 2\gamma(E_0 - \mu)}$$

Как следует из исходных предположений, при $F = \gamma^{-1} = 0$ соотношения (110)—(112) совпадают с найденными в [107] для области нормального разряда. Согласно (101) и (102), коэффициент переноса равен

$$\alpha = \frac{\partial \ln \Phi}{\partial c} = p - 2q\Phi_1/\Phi_0 \tag{113}$$

где

$$\Phi_\kappa = \int\limits_{-\infty}^{\infty} x^\kappa e^{-qx^2} \frac{e^{px}}{1 + e^x}\, dx \tag{114}$$

Из (113) и (114) видно, что закон Тафеля ($\alpha = 1/2$) должен выполняться в области $p = 1/2$, поскольку при этом значении p величина $\Phi_1 = 0$. Ширина интервала, в котором коэффициент переноса остается примерно постоянным, определяется значением q и растет с его уменьшением.

Зависимости $\Phi(q, c)$, найденные числовым интегрированием (101) в [110], показывают, что при $q = (1 \div 3) \cdot 10^{-3}$ область вы-

полнения закона Тафеля со среднеквадратичной ошибкой 20—30% составляет 8—12 порядков. При уменьшении q этот интервал возрастает и сдвигается в сторону меньших вероятностей перехода.

Перейдем к сравнению соотношений (110)—(112) с экспериментальными данными для разряда ионов водорода на ртути. Расчетные соотношения содержат 4 параметра: E_p, E'_p, γ и ξ

$$\xi = \frac{F^2\delta^2}{4E_p kT} \tag{115}$$

которые должны быть выбраны в соответствии с зависимостями $W_1(\eta)$, $b(T)$, $E_{a\eta}(\eta)$, приведенными в разд. 6.2. Из (112) следует, что коэффициент b равен

$$b = b_1 kT + b_2, \qquad b_2/b_1 kT = \xi \tag{116}$$

что соответствует экспериментальной зависимости (12). Пользуясь экспериментальным значением ($\xi = 0{,}25 \div 0{,}30$), находим E_p и $E'_p + \Delta G^\circ_{if}$ из (111) и измеренной зависимости $E_{a\eta}(\eta)$, приведенной на рис. 6.3*

$$E_p = 1{,}75 \text{ эВ}, \qquad E'_p + \Delta G^\circ_{if} = 1{,}55 \text{ эВ} \tag{117}$$

Точность найденных значений, вероятно, не меньше 0,1 эВ, учитывая точность экспериментальных данных. Соответствующее значение q равно $2{,}8 \cdot 10^{-3}$. Таким образом, зависимость $W_1(\eta)$ определена с точностью до постоянного фактора w_0, имеющего, как показано в разд. 6.8, порядок 10^{14} с$^{-1}$, и постоянной

$$c_0 = \frac{kT}{2q\gamma} \tag{118}$$

т. е. сдвига по оси потенциалов. Варьирование этих двух параметров должно в случае правильности теоретической модели описать экспериментальную зависимость $W_1(\eta)$ в интервале ее изменения на 18 порядков, включающем как область выполнения закона Тафеля, так и область малых перенапряжений, в которой, по данным разд. 6.2.3, α возрастает до $0{,}7 \div 0{,}8$. Сравнение расчета с экспериментом показано на рис. 6.15. Расчетные значения отличаются от экспериментальных меньше, чем на фактор 3 во всем интервале изменения W_1, что, учитывая точность измерений (см. рис. 6.1), следует считать достаточно хорошим совпадением.

Два очевидных уточнения модели при необходимости могут устранить оставшееся различие расчета и эксперимента. Принятое в расчете постоянство крутизны терма конечного состояния в столь широком интервале энергий несомненно является грубым приближением, и совпадение расчета с экспериментом объясняется тем, что при $\xi \ll 1$ W_1 слабо зависит от F. Однако учет зависимости

* При сопоставлении расчета с экспериментом необходим учет изменения энтропии ($\Delta G^\circ_{if} - T\Delta S^\circ_{if} = \Delta H^\circ_{if}$). Этот вопрос обсужден в [111].

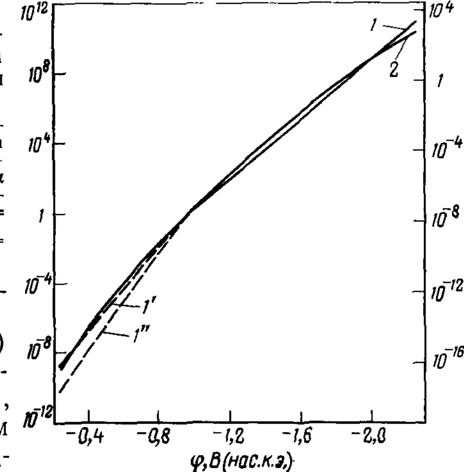


Рис. 6.15.

Зависимость константы скорости разряда ионов водорода от потенциала ртутного электрода при отсутствии специфической адсорбции:

1 — закон Тафеля, продолженный в область малых перенапряжений с учетом изменения коэффициента переноса; *1'* — $\alpha = 0{,}7$; *1''* — $\alpha = 0{,}8$, (точка изменения α выбрана при $\varphi = -0{,}9$ В); *2* — теоретическая зависимость (101), отвечающая $E_p = 1{,}75$ эВ, $E'_p + \Delta G^0_i = 1{,}55$ эВ, $\xi = 0{,}29$, $q = 2{,}8 \cdot 10^{-3}$, $w_0 = 7 \cdot 10^{13}$ с$^{-1}$, $c_0 = 10$.

$F(\eta)$ может исправить $W_1(\eta)$ в пределах указанного отклонения. Согласно [110, 111], вклад переходов с участием высших колебательных подуровней основного состояния мал в области нормального разряда, но зависит от η, увеличиваясь с ростом α, так что учет этих переходов увеличивает интервал выполнения закона Тафеля.

Обе указанные причины не позволяют, однако, получить резкий переход от $\alpha = 0{,}5$ к $\alpha = 1{,}0$, т. е. от нормального разряда к безбарьерному. Зависимости $\alpha(\eta)$ представлены на рис. 6.16 и показывают, что широкой области выполнения закона Тафеля соответствует широкая область перехода, при которой безбарьерный разряд находится при потенциалах, недоступных электрохимическим измерениям.

Перейдем к рассмотрению реакции электрохимической десорбции (D). В отличие от реакции (B), терм конечного состояния в этой реакции обладает значительно большей крутизной (см. рис. 6.13 и 6.14), так что в реакции (B) основную роль играет реорганизация среды ($\xi \ll 1$), а в реакции (D) — реорганизация по протонной координации ($\xi \gg 1$). Крутизна терма H_2 в области вертикального перехода

$$F = \left(\frac{dE_f(R)}{dR}\right)_{R=R_0} \approx {}^1/_2 \beta D_e = 50 \text{ эВ/нм} \tag{119}$$

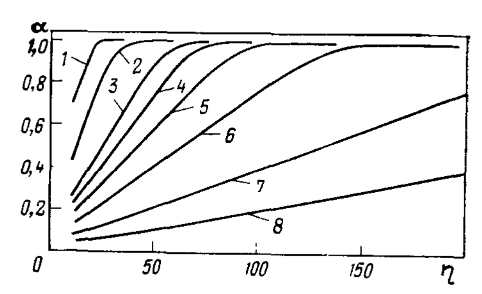
(β — параметр кривой Морзе; D_e — энергия диссоциации), в реакции (B) $F \leqslant 20$ эВ/нм, т. е. для электрохимической десорбции ξ примерно на порядок больше, чем для разряда *, чему, согласно (116), соответствует коэффициент b (т. е. коэффициент переноса),

* В реакции (D) относительное смещение $H_{адс}$ и H^+—OH_2 определяется колебаниями M—H и H^+—OH_2, причем основной вклад вносит более низкочастотное колебание M—H, а значение δ^2 оказывается в несколько раз больше, чем в реакции (B), что является еще одной причиной большего значения ξ для этой реакции.

Рис. 6.16.

Зависимость коэффициента переноса реакции (B) от перенапряжения:

1 — q=4·10⁻²; *2* — 2·10⁻²; *3* — 1·10⁻²; *4* — 8·10⁻³; *5* — 6·10⁻³; *6* — 4·10⁻³; *7* — 2·10⁻³; *8* — 1·10⁻³.



практически не зависящий от температуры, и реакция (D), в согласии с экспериментом, является безактивационной. При независимости α от температуры, однако, сохраняется наблюдаемая экспериментально [см. (36) и рис. 6.10] экспоненциальная зависимость вероятности перехода от потенциала электрода:

$$w \sim e^{-e\varphi/\gamma_a}, \qquad \gamma_a^{-1} = \gamma^{-1} + \frac{2(\widetilde{E}_0 - \mu)}{\Delta^2} \qquad (120)$$

обусловленная зависимостью вероятности туннелирования электрона и франк-кондоновского фактора от положения уровня Ферми. Сравнение экспериментальных данных с расчетными, проведенное в [72], показывает, что согласие измеренных и вычисленных значений W_3 и γ_a для ртути и висмута достигается при $\widetilde{E}_0 - \mu$, равном 2,2 эВ и 2,7 эВ соответственно при $F\delta = 0{,}7 \div 0{,}9$ эВ. Эти значения параметров отвечают модели реакционного комплекса на рис. 6.14.

Следует отметить, что в рамках рассматриваемой модели увеличение энергии связи М—Н (т. е. уменьшение ΔG_{if}^{0}) должно приводить при равенстве предэкспонентов и крутизны термов к увеличению константы скорости разряда и уменьшению константы скорости электрохимической десорбции. Последнее, в частности, может быть причиной уменьшения значений W_3 для Bi по сравнению с Hg.

Наличие франк-кондоновского фактора по протонной координате является причиной изотопного эффекта в реакциях (B) и (D). Несмотря на то, что их константы скорости различаются по величине на много порядков, факторы изотопного разделения для обеих реакций оказываются одного порядка. Из (95) и (110) находим выражение для фактора Н/Т-разделения:

$$S = \frac{1 + \xi/\sqrt{3}}{1 + \xi} \exp\left\{ \frac{(\widetilde{E}_0 - \mu)^2}{4E_p kT + F^2\delta^2} \left[\frac{\xi(1 - 1/\sqrt{3})}{1 + \xi/\sqrt{3}} + \frac{2\Delta_{HT}}{\widetilde{E}_0 - \mu} \right] \right\} \qquad (121)$$

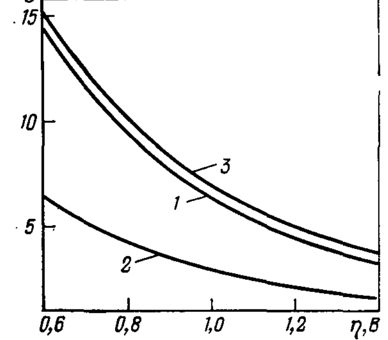
где Δ_{HT} — разность значений $\widetilde{E}_0 - \mu$, отвечающая разности частот нулевых колебаний в начальном состоянии.

Приближенная оценка Δ_{HT} дана в [40]. В (121) предполагается, что все параметры перехода для легкого и тяжелого изотопов водорода (кроме $\delta_T^2 = \delta_H^2 1/\sqrt{3}$) одинаковы. Из соотношения

Рис. 6.17.

Расчетная зависимость фактора изотопного разделения от перенапряжения:

1 — реакция (B), $\widetilde{E}_0 = \mu_0 = 3{,}3$ эВ, $\xi = 0{,}29$; *2* — реакция (D), $E_0 - \mu_0 = 2{,}2$ эВ, $\xi = 3{,}2$; *3* — фактор Н Т-разделения суммарного процесса ЭВВ.



(121) следует, что для обеих реакций S уменьшается с ростом перенапряжения. В качестве иллюстрации на рис. 6.17 показаны зависимости $S(\eta)$ для реакций (B) и (D), рассчитанные при указанных выше значениях параметров, отвечающих экспериментальным зависимостям $W_1(\eta)$ и $W_3(\eta)$ для ртути, без учета второго слагаемого в (121). На том же рисунке показано изменение $S(\eta)$ для суммарного процесса ЭВВ, найденное по соотношению (13). Из сравнения экспериментальной (см. рис. 6.4) и рассчитанной зависимостей видно, что они качественно согласуются. Для более детального сопоставления необходимы измерения $S(\eta)$ при различных температурах. Согласно (121), с ростом энергии связи М—Н значения S возрастают для электрохимической десорбции и падают для разряда, так что при $S_р > S_д$ измеряемый фактор суммарного процесса ЭВВ возрастает с увеличением $E_{М-Н}$

* *
*

Из проведенного в данном обзоре анализа можно заключить, что совокупность экспериментальных данных по реакциям ЭВВ может быть объяснена в рамках моделей электронного переноса, учитывающих как реорганизацию среды, так и переход по протонной координате, т. е. в моделях, объединяющих основные черты развитых ранее и противопоставлявшихся друг другу теорий. Даже в сравнительно простой модели этого типа, позволяющей довести расчет до простых соотношений, удается добиться удовлетворительного согласия расчета с экспериментом. Дальнейшее развитие теории, связанное с квантово-химическим расчетом термов реакционных комплексов, вероятно, позволит уточнить модель и выявить ряд более тонких закономерностей, не рассмотренных в данном обзоре. Последнее относится также к описанию реакции (C) и разряда молекул воды из щелочных растворов при высоких перенапряжениях, где, по-видимому, важную роль играет ориентационное движение молекул вблизи границы раздела.

Рассмотренная теоретическая модель, по мнению авторов, может быть распространена на ряд других электродных и гомогенных реакций электронного переноса, в частности, на низкотемпературные реакции в конденсированной фазе, интенсивно исследуемые в последние годы [114, 115].

6.11. ЛИТЕРАТУРА

1. **Фрумкин А. Н. и др.** Кинетика электродных процессов. М., Изд. МГУ, 1952. 320 с. гл. 3.
2. **Феттер К.** Электрохимическая кинетика. М., Химия, 1967. 856 с., гл. 4.
3. **Дамаскин Б. Б., Петрий О. А.** Введение в электрохимическую кинетику. М., Высшая школа, 1975. 416 с., гл. 3.
4. **Frumkin A. N.** — Adv. Electrochem. Electrochem. Eng., 1961, v. 1, p. 65; 1963, v. 3, p. 287.
5. **Krishtalik L. L.** — Electrochem., Electrochem. Eng., 1970, v. 7, p. 283.
6. **Parsons R.** — Modern Aspects Electrochem., London, Butterworth, 1954, v. 1, ch. 3.
7. **Parsons R.** — Surf. Sci., 1964, v. 2, p. 418.
8. **Роуз А.** Основы теории фотопроводимости. М., Мир, 1966. 192 с., гл. 8, 9.
9. **Глестон С., Лейдлер К., Эйринг Г.** Теория абсолютных скоростей реакций. М., Издатинлит, 1948. 583 с., с. 446.
10. **Делахей Г.** Двойной слой и кинетика электродных процессов. М., Мир, 1967. 351 с., с. 168.
11. **Butler I. A. V.** — Proc. Roy. Soc., 1936, v. A157, p. 423.
12. **Gurney R. W.** — Proc. Roy. Soc., 1931, v. A134, p. 137.
13. **Баркер Дж.** — В кн.: Основные вопросы современной теоретической электрохимии. М., Мир, 1965. 498 с., с. 37.
14. **Nürnberg H. W.** — Forschr. Chem. Forsch., 1967, v. 8, p. 242.
15. **Иофа З. А., Кабанов Б. Н.** — Acta Physicochim. URSS, 1939, v. 10, p. 317.
16. **Post B., Hiskey C. F.** — J. Am. Chem. Soc., 1950, v. 72, p. 4203.
17. **Иофа З. А., Микулин К. П.** — ЖФХ, 1944, т. 18, с. 137.
18. **Conway B. E., Solomon M.** — J. Chem. Phys., 1964, v. 41, p. 3169.
19. **Conway B. E., MacKinon D. I., Tillak B. V.** — Trans. Farad. Soc., 1970, v. 66, p. 1203.
20. **Conway B. E.** — J. Electrochem. Soc., 1977, v. 124, p. C410.
21. **Post B., Hiskey C. F.** — J. Am. Chem. Soc., 1951, v. 73, p. 161.
22. **Rome M., Hiskey C. F.** — J. Am. Chem. Soc., 1954, v. 76, p. 5207.
23. **Conway B. E., Laliberte L.** — J. Phys. Chem., 1968, v. 72, p. 4317.
24. **Alreby W. I.** — Progres Reaction Kinetics, 1967, v. 4, p. 353.
25. **Roston I. H., den Hartag I.. Butler I. P.** — J. Phys. Chem., 1976, v. 80, p. 1064.
26. **Solomon M., Conway B. E.** — Disc. Farad. Soc., 1965, v. 39, p. 223.
27. **Ammar I. A., Hassanlin M.** — J. Phys. Chem., 1960, v. 64, p. 558.
28. **Bockris I. O. M., Srinivasan S., Devanathan M. A. V.** — J. Electroanal. Chem., 1963, v. 6, p. 205.
29. **Кришталик Л. И.** — Электрохимия, 1970, т. 6, с. 1456.
30. **Кришталик Л. И., Ционский В. И.** — J. Electroanal. Chem., 1971, v. 31, p. 363.
31. **Haynes R.** — Electrochim. acta, 1971, v. 16, p. 1129.
32. **Appleby A. I.** — Modern aspects Electrochem., 1974. v. 9, p. 369.
33. **Bockris I. O. M., Swinkels D. A.** — J. Electrochem. Soc., 1964, v. 111, p. 736.
34. **Ruetschi P., Delahay P.** — J. Chem. Phys., 1955, v. 23, p. 195.
35. **Parsons R.** — Trans. Farad. Soc., 1958, v. 54, p. 1053.
36. **Kita H.** — J. Electrochem. Soc., 1966, v. 113, p. 1095.
37. **Хомутов Н. Е.** Итоги науки. Электрохимия. 1967, М., ВИНИТИ, 1969, с. 136—147.
38. **Ционский В. М.** — Электрохимия, 1969, т. 5, с. 1500.
39. **Потапова Е. Н., Багоцкая И. А., Кришталик Л. И.** — Электрохимия, 1974, т. 10, с. 49.
40. **Кришталик Л. И.** Итоги науки. Электрохимия. М., ВИНИТИ, 1977, т. 12, 190 с.
41. **Быстров В. И., Кришталик Л. И.** — Электрохимия, 1968, т. 4, с. 223.
42. **Bockris I. O. M., Srinivasan S., Matthews D. B.** — Disc. Fsrsd. Soc., 1965, v. 39, p. 239.
43. **Parsons R.** — Adv. Electrochem., Electrochem. Eng., 1961, v. 1, p. 1.
44. **Parsons R.** — J. Electroanal. Chem., 1969, v. 21, p. 35.
45. **Graham D. C., Soderberg B. A.** — J. Chem. Phys., 1954, v. 22, p. 449.
46. **Кришталик Л. И.** — ЖФХ, 1957, т. 31, с. 2403.
47. **Кришталик Л. И.** — ЖФХ, 1960, т. 34, с. 117.
48. **Кришталик Л. И.** — ЖФХ, 1965, т. 39, с. 642, 1087.
49. **Кришталик Л. И.** — Электрохимия, 1966, т. 2, с. 1123, 1176.
50. **Кришталик Л. И.** — Усп. химии, 1965, т. 34, с. 1931.
51. **Кришталик Л. И., Эренбург Р. Г., Ционский В. М.** — Электрохимия, 1977, т. 13, с. 385.
52. **Appleby A. I. e. a.** — MTP International. Rev. Phys. Chem., v. 6. Electrochemistry. Butterwarth, Univ. Park Press, 1973.
53. **Dekker B. G., Sluyters-Rebach M., Sluyters I. H.** — J. Electroanal. Chem., 1968, v. 21, p. 137.
54. **Баркер Дж., Гарднер А.** — В кн.: Основные вопросы современной теоретической электрохимии. М., Мир, 1965. 498 с., с. 118.
55. **Kenney-Wallace G. A.** — Chem. Phys. Lett., 1976, v. 43, p. 529.
56. **Райцимринг А. М. и др.** — ДАН СССР, 1979, т. 247, с. 627.
57. **Бабенко С. Д., Бендерский В. А., Кривенко А. Г.** — J. Electroanal. Chem., 1977, 84, 33.
58. **Бендерский В. А., Бродский А. М.** Фотоэмиссия из металлов в растворы электролитов. М., Наука, 1977. 302 с.
59. **Бендерский В. А.** — J. Electroanal. Chem., 1977, v. 76, p. 327.
60. **Бабенко С. Д. и др.** — J. Electroanal. Chem., 1977, v. 76, p. 347.
61. **Barker G. C.** — Berichte Bunsengeselsch. Phys. Chem., 1971, v. 75, p. 728.
62. **Barker G. C. e. a.** — Disc. Farad. Soc., 1974, v. 56, p. 41.
63. **Бендерский В. А., Кривенко А. Г., Овчинников А. А.** — ДАН СССР, 1979, т. 249, с. 629.
64. **Ротенберг З. А., Лакомов В. И., Плесков Ю. В.** — Электрохимия, 1970, т. 6, с. 515.
65. **Ротенберг З. А., Лакомов В. И., Плесков Ю. В.** — J. Electroanal. Chem., 1970, v. 27, p. 403.
66. **Плесков Ю. В., Ротенберг З. А., Елецкий В. В.** — Disc. Farad. Soc., 1974, v. 56, p. 52.
67. **Кришталик Л. И.** — Электрохимия, 1979, т. 5, с. 3.
68. **Grahame D. C., Parsons R.** — J. Am. Chem. Soc., 1961, v. 83, p. 1291.
69. **Holmqvist P.** — J. Electroanal. Chem., 1976, v. 68, p. 31.
70. **Lawrence J., Parsons R., Rayne R.** — J. Electroanal. Chem., 1968, v. 16, p. 193.
71. **Schmikler W.** — Electrochim. acta, 1975, v. 20, p. 137.
72. **Бабенко С. Д. и др.** — ДАН СССР, 1977, т. 235, с. 535; J. Electroanal. Chem., 1978, v. 91, p. 321.
73. **Oliphant M. L. E., Moon P. B.** — Proc. Roy. Soc., 1929, v. A125, p. 446.
74. **Parsons R., Bockris I. O. M.** — Trans. Farad. Soc., 1951, v. 47, p. 914.
75. **Bockris I. O. M., Matthews D. B.** — Proc. Roy. Soc., 1966, v. A292, p. 479.
76. **Matthews D. B., Bockris I. O. M.** — Modern aspects Electrochem., 1971, v. 6, p. 242.
77. **Horiuti I., Polanyi M.** — Acta Physicochim. URSS, 1935, v. 2, p. 505; 1942, v. 16, p. 169.
78. **Hush N. S.** — J. Chem. Phys., 1957, v. 28, p. 962.
79. **Briegleb G., Czekalla J.** — Angew. Chem., 1960, v. 72, p. 401.
80. **Темкин М. И.** Труды совещания по электрохимии. М., Изд-во АН СССР, 1953, с. 181.
81. **Gangi R. A., Bader R. W. F.** — Chem. Phys. Lett., 1971, v. 11, p. 216.
82. **Niblaeus K. S. E., Roos B. O., Siegbahn P. E. M.** — Chem. Phys., 1977, v. 25, p. 207.
83. **Абрикосов А. А.** Введение в теорию нормальных металлов. М., Наука, 1972, 285 с., гл. 2.
84. **Libby W. F.** — J. Phys. Chem., 1952, v. 56, p. 863.
85. **Randles F. F. B.** — Trans. Farad. Soc., 1952, v. 48, p. 828.
86. **Marcus R. A.** — J. Chem. Phys., 1956, v. 24, p. 966, 979; 1957, v. 26, p. 867; 1963, v. 38, p. 1858.
87. **Marcus R. A.** — J. Chem. Phys., 1965, v. 43, p. 679.

88. **Marcus R. A.** — Disc. Farad. Soc., 1960, v. 29, p. 21.
89. **Marcus R. A.** — Canad. J. Chem., 1963, v. 39, p. 1734.
90. **Marcus R. A.** — Ann. Rev. Phys. Chem., 1964, v. 15, p. 155.
91. **Овчинников А. А., Овчинникова М. Я.** — ЖЭТФ, 1969, т. 56, с. 1278.
92. **Бердников В. М., Богданчиков Г. А.** — ЖФХ, 1979, т. 53, с. 273.
93. **Левич В. Г., Догонадзе Р. Р.** — ДАН СССР, 1959, т. 124, с. 123; 1960, т. 133, с. 158.
94. **Догонадзе Р. Р., Чизмаджев Ю. А.** — ДАН СССР, 1962, т. 144, с. 1077.
95. **Догонадзе Р. Р., Кузнецов А. М.** — Усп. химии, т. 34, с. 1779; Итоги науки. Электрохимия. М., ВИНИТИ, 1969.
96. **Догонадзе Р. Р., Кузнецов А. М.** — Progr. Surf. Sci., 1975, v. 6, p. 3.
97. **Eisenberg D., Kauzmann W.** The structure and properties of water. Oxford, Clarendon Press, 1969, ch. 4.
98. **Hasted I. B.** Aqueous dielectrics. London, Chapmann and Hall, 1973, ch. 7.
99. **Lax M.** — J. Chem. Phys., 1952, v. 20, p. 1752.
100. **Kubo R., Toyazawa Y.** — Progr. Theor. Phys., 1955, v. 13, p. 160.
101. **Овчинников А. А., Овчинникова М. Я.** — ДАН СССР, 1969, т. 186, с. 72.
102. **Topley B., Eyring H.** — J. Am. Chem. Soc., 1933, v. 55, p. 5058.
103. **Christov S. G.** — Z. Electrochem., 1958, v. 62, p. 567.
104. **Christov S. G.** — Electrochim. acta, 1961, v. 4, p. 194, 306.
105. **Bockris I. O. M. e. a.** — J. Chem. Phys., 1966, v. 44, p. 298.
106. **Conway B. E.** — Canad. J. Chem., 1959, v. 37, p. 178.
107. **Догонадзе Р. Р., Кузнецов А. М., Левич В. Г.** — Electrochim. acta, 1968, v. 13, p. 1026.
108. **Despic A. R., Bockris I. O. M.** — J. Chem. Phys., 1960, v. 32, p. 389.
109. **Бендерский В. А., Овчинников А. А.** — ДАН СССР, 1978, т. 243, с. 393.
110. **Овчинников А. А., Бендерский В. А.** — J. Electroanal. Chem., 1979, v. 100, p. 563.
111. **Бендерский В. А., Кривенко А. Г., Овчинников А. А.** — J. Electroanal. Chem., 1980, v. 105.
112. **Bardeen J.** — Phys. Rev. Lett., 1961, v. 6, p. 67.
113. **Bloch A. N., Rice S. A.** — Phys. Rev., 1969, v. 185, p. 933.
114. **Gol'danskii V. I.** — Ann. Rev. Phys. Chem., 1976, v. 27, p. 85.
115. **Libby W. F.** — Ann. Rev. Phys. Chem., 1977, v. 28, p. 105.

MECHANISM OF ELECTROCHEMICAL HYDROGEN EVOLUTION REACTIONS

V. A. Benderskii and A. A. Ovchinnikov

Summary

The results of electrochemical hydrogen evolution reaction study both by usual electrochemical methods (slow hydrogen ion discharge) and pulse electron photoemission into solution (fast ionization and electrochemical desorption of absorbed H-atoms) are reviewed. The models of these reactions based on the theories of absolute rate and electron transfer in polar media are analyzed. The experimental data quantitative description as well as Tafel law are shown to be possible in the framework of non-adiabatic electron transfer, taking into account the quantum motion along reaction coordiante and simultaneous reorganization of polar media.

УДК 532.74:54-128·547

7. ЭФФЕКТЫ ИОННОЙ АССОЦИАЦИИ В ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

А. А. Соловьянов, И. П. Белецкая

Московский государственный университет, химический факультет

В химических процессах важную роль играют нестабильные реакционноспособные частицы — свободные радикалы, карбены и карбеноиды, возбужденные и заряженные частицы. Часто именно они, образовавшись на промежуточной стадии реакции, определяют ее скорость и характер конечных продуктов. Иногда их удается зарегистрировать физическими или химическими методами, а иногда для интерпретации полученных результатов приходится ограничиваться лишь выдвижением гипотезы об их участии в реакции.

К числу наиболее распространенных активных частиц относятся ионы. В отличие от короткоживущих свободных радикалов или возбужденных частиц многие виды ионов (например, карбанионы) могут существовать в растворе значительное время и даже при высоких концентрациях. Это позволяет изучить физико-химические характеристики таких органических ионов (например, электронные спектры поглощения или спектры ЯМР), чтобы в дальнейшем связать эти характеристики с реакционной способностью ионов. С другой стороны, изучение модельных реакций с участием долгоживущих ионных частиц может оказать существенную помощь при установлении механизмов химических процессов, в которых такие ионы образуются в качестве промежуточных частиц и недоступны прямой регистрации.

Надо сказать, что ионные реакции органических и металлоорганических соединений, протекающие в растворе, всегда были объектом пристального внимания химиков. Эффекты растворителя в реакциях, в которых участвуют ионы, особенно велики, что создает реальные возможности для управления такими реакциями. Меняя природу среды, можно либо полностью остановить реакцию, либо ускорить ее почти до взрывного предела. Механизм подобного контроля сложен и в нем много неясных моментов, но основными факторами можно считать диэлектрическую проницаемость среды, сольватирующую способность растворителя и ассоциацию ионов. Если физическая сущность первых двух факторов сводится к взаимодействию реагентов с растворителем, то в основе последнего лежит взаимодействие реакционноспособных ионов с нереагирующими ионами противоположного знака. Образующийся в результате такого взаимодействия ионный ассоциат, иначе называемый

ионной парой, разительно отличается по своим свойствам от исходного свободного иона, хотя активное начало в обоих случаях одно и то же. Так, в присутствии противоиона реакционная способность иона-реагента может снизиться на несколько порядков. В отдельных случаях ионные пары вообще не реагируют, тогда как свободные ионы образуют продукт со значительной скоростью. Кроме того, свободные ионы и ионные пары в реакции с одним и тем же реагентом могут давать различные продукты. Особенно часто ионная ассоциация меняет стереохимическую направленность процесса.

В органической химии интерес к ионным парам возник в шестидесятых годах при исследовании реакций нуклеофильного замещения у насыщенного атома углерода, когда удалось показать, что в этих процессах участвуют ионные пары, причем даже не одного, а двух типов. Для доказательства существования именно двух типов ионных пар были проведены оригинальные исследования кинетики и стереохимии нуклеофильного замещения. Эти работы до сих пор остаются одним из самых ярких достижений физической органической химии.

Исследования реакций, в которых участвуют ионные частицы, послужили толчком к выявлению факторов, способных эффективно влиять на ассоциацию ионов. Были синтезированы соединения (краун-полиэфиры, криптаты), препятствующие образованию ионных пар. В результате использования краун-полиэфиров удалось с прекрасными выходами осуществить многие реакции, имеющие большое практическое значение. При этом существенно изменились представления о нуклеофильности различных анионов.

Особенно много внимания ионной ассоциации было уделено в химии карбанионов и анион-радикалов. Здесь с помощью различных физических методов исследования были получены прямые доказательства существования ионных пар различного типа. Эти работы привлекли пристальное внимание химиков, последовал бурный всплеск исследований различных характеристик этих частиц физико-химическими методами.

В последние годы развитие химии карбанионов, изучение их реакционной способности и интерпретация полученных данных самым тесным образом связаны с проблемой ионной ассоциации, с установлением состояния солей СН-кислот в растворе. Эта проблема объединила усилия исследователей, работающих в области органической и физической химии и химии высокомолекулярных соединений, благодаря чему были достигнуты крупные успехи в развитии фундаментальных представлений о природе химических процессов.

В настоящем обзоре мы хотим познакомить читателя с эффектами ионной ассоциации в наиболее распространенных реакциях органических и металлорганических соединений — реакциях нуклеофильного и электрофильного замещения и присоединения, сольволитических процессах, реакциях переноса электрона и протона и процессах элиминирования. Основное внимание в статье уделено кинетическому и механическому аспектам совместного участия свободных ионов и ионных пар в этих реакциях. О факторах, регулирующих ионную ассоциацию — природе растворителя, структуре реагирующих ионов, размере и заряде противоиона, присутствии в среде сольватирующих и ионных добавок — речь будет идти во введении и по ходу рассмотрения основного материала.

СОДЕРЖАНИЕ

7.1. ВВЕДЕНИЕ

При беспорядочном тепловом движении ионы в растворах электролитов периодически оказываются на расстоянии, достаточном для проявления кулоновских сил. Противоположно заряженные ионы диффундируют друг к другу через слой молекул растворителя, их отделяющих, пока не образуют частицу, называемую ионной парой. В зависимости от структуры ионов, их размера, заряда и поляризуемости, природы растворителя и температуры ионные фрагменты пары могут прийти в непосредственный контакт, образуя контактную, или тесную, ионную пару A^-B^+, либо могут находиться на некотором расстоянии один от другого, отделяемые слоем молекул растворителя (сольватно-разделенная, или рыхлая, ионная пара A^-SB^+). Тепловое движение молекул в растворе, сталкивающее ионы, служит и причиной распада ионных пар.

Взаимопереход ионы — ионные пары можно рассматривать и с ионной точки зрения, а именно, как диссоциацию на свободные ионы ионофоров, т. е. ионпостроенных веществ, каждая молекула которых по существу представляет собой ионную пару (примером ионофора могут служить галогениды щелочных металлов), или ионогенов, т. е. веществ, молекулы которых превращаются в ионные пары под действием растворителя (примером ионогена могут служить алкилгалогениды). Согласно современным пред-

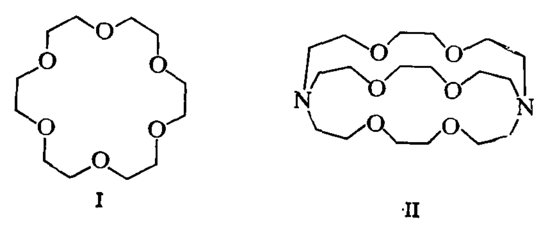
ставлениям [1], ионы и ионные пары в растворе находятся в термодинамическом равновесии:

$$\begin{array}{ccc} A^-B^+ & \rightleftarrows & A^-SB^+ \\ \uparrow\downarrow & & \uparrow\downarrow \\ & A^- + B^+ & \end{array} \qquad (1)$$

где S обозначает растворитель, проникновение которого между фрагментами контактной ионной пары A^-B^+ превращает ее в сольватно-разделенную ионную пару A^-SB^+

Именно взаимодействие растворителя с ионами (иначе называемое сольватацией), находящимися в свободном состоянии и в ассоциатах, является той движущей силой, которая управляет ассоциативно-диссоциативными равновесиями [1]. Особенно сильно на положение этих равновесий влияет специфическая сольватация ионов. Этот тип взаимодействия характеризует прочная связь молекул растворителя с сольватируемой частицей, которая не нарушается даже при миграции частицы в среде. В роли сольватирующих агентов могут выступать не только молекулы растворителя, но и молекулы реагентов и продуктов реакции.

Диссоциации на свободные ионы, а также превращению контактных ионных пар в сольватно-разделенные благоприятствует образование водородных связей между анионом и протонодонорными молекулами или сольватация катионов соединениями с гетероатомами, имеющими неподеленную пару электронов. К числу последних относятся глимы (диметиловые эфиры полиэтиленгликолей) $CH_3(CH_2CH_2O)_nCH_3$ ($n=1, 2, \ldots$), краун-полиэфиры I [2] и криптаты II [3], специально синтезированные для решения препаративных и кинетических задач. Особенно эффективно происходит разделение ионов под действием I и II.



Влияние специфической сольватации на положение равновесия между ионами и ионными парами пока количественно учесть невозможно. Однако, если рассматривать растворитель в качестве изотропного бесструктурного диэлектрика, то можно получить выражение для константы диссоциации ионных пар $K_д$ или константы ассоциации ионов в ионную пару $K_а$. Если доминирующим в ионной паре является кулоновское взаимодействие, то обычно для расчета этих констант используют [4] уравнение

$$K_а = K_д^{-1} = \frac{4\pi N_A a^3}{3000} \exp\left(\frac{z_A z_B e^2}{a\varepsilon kT}\right) \qquad (2)$$

где N_A — число Авогадро; z_Ae и z_Be — заряды ионов, образующих ионную пару; a — расстояние между центрами этих ионов в ионной паре; ε — диэлектрическая проницаемость среды.

Удовлетворительное совпадение с экспериментом уравнение (2) дает лишь в том случае, если различие в специфической сольватации свободных ионов и ионных пар невелико [1].

Модель «сфера в непрерывном диэлектрике» позволяет также рассчитать термодинамические параметры ионной ассоциации (или диссоциации) с помощью так называемых уравнений Денисона — Рамзи [5, 6]:

$$\Delta H_а = -\Delta H_д = \frac{N_A e^2}{a\varepsilon}\left(1 + \frac{\partial \ln \varepsilon}{\partial \ln T}\right) \qquad (3)$$

$$\Delta S_а = -\Delta S_д = R \ln\left(\frac{4\pi N_A a^3}{3000}\right) - \frac{Ne^2}{a\varepsilon}\left(\frac{\partial \ln \varepsilon}{\partial T}\right) \qquad (4)$$

Помимо ионов и ионных пар в растворах электролитов (ионогенов или ионофоров) могут существовать и другие виды ионных частиц. Взаимодействие диполей ионных пар между собой может привести к образованию ассоциатов ионных пар

$$nA^-B^+ \rightleftarrows (A^-B^+)_n \qquad (5)$$

а взаимодействие этих диполей со свободными ионами может вызвать образование ионных тройников, в которых на два одноименно заряженных иона приходится один ион противоположного знака

$$A^-B^+ + B^+ \rightleftarrows B^+A^-B^+ \qquad (6)$$

Возможность образования ионных тройников и ассоциатов ионных пар, а также положения равновесий (5) и (6) определяются, как и в случае ассоциации ионов в ионные пары, свойствами среды и параметрами заряженных частиц.

Интерес к ионной ассоциации не был бы так велик, если бы не далеко идущие последствия этого явления. Ионная ассоциация влияет на электропроводность растворов электролитов, меняет их магнитную восприимчивость и диэлектрическую проницаемость. Появление вблизи заряженной частицы иона противоположного знака вызывает перераспределение электронной плотности в этой частице, что сказывается, в свою очередь, на расположении энергетических уровней. В результате электронные, колебательные и вращательные спектры поглощения, спектры ЭПР и ЯМР ионных пар отличаются от тех же спектров свободных ионов [1]. Обнаруживая себя подобным образом, ионная ассоциация дает возможность экспериментатору воспользоваться широким арсеналом физических методов исследования для получения качественной и количественной информации о термодинамических, кинетических и структурных аспектах этого явления. Многочисленные работы, среди которых отметим только некоторые обзоры и монографии [1, 7—9], посвящены исследованию равновесий (1) и вы-

явлению факторов, влияющих на присутствие в растворе тех или иных ионных частиц и на их относительные концентрации.

Присутствие противоиона вблизи иона-реагента приводит также во многих случаях к кардинальным изменениям в реакционной способности и механизме реакции. Особенностью реакционных систем, способных существовать в растворе в виде равновесной смеси ионных частиц различного типа, является то, что каждая частица реагирует со своей собственной константой скорости и иногда дает свой собственный продукт. В общем случае выражение для наблюдаемой константы скорости может быть записано в виде

$$k_{\text{набл}} = \sum_i k_i \alpha_i \qquad (7)$$

где α_i — доля ионных частиц определенного типа; k_i — константа скорости реакции этой частицы.

Для частного, но весьма распространенного, случая, когда в реакции участвуют лишь свободные ионы ($k_{\text{и}}$) и ионные пары ($k_{\text{и.п}}$), выражение (7) приобретает [8] форму уравнения Акри:

$$k_{\text{набл}} = \alpha k_{\text{и}} + (1 - \alpha)\, k_{\text{и.п}} \qquad (8)$$

Степень диссоциации α ионофора при заданной концентрации c определяют либо экспериментально, либо рассчитывают по известной константе диссоциации $K_{\text{д}}$ с помощью выражения

$$K_{\text{д}} = \frac{c\alpha^2 f^2}{1 - \alpha} \qquad (9)$$

где f — коэффициент активности.

В зависимости от $k_{\text{и}}$ и $k_{\text{и.п}}$ и относительных концентраций свободных ионов и ионных пар определяющую роль в процессе может играть либо один, либо другой тип ионных частиц [от $\alpha k_{\text{и}} \gg (1-\alpha) k_{\text{и.п}}$ до $\alpha k_{\text{и}} \ll (1-\alpha) k_{\text{и.п}}$]. Может быть и так, что вклады ионов и ионных пар сопоставимы. Кинетически эти варианты характеризуются различными порядками по ионнопостроенным реагентам (от 0,5 до 1), что не мешает, однако, используя уравнение (8) и его модификации, определять абсолютные значения $k_{\text{и}}$ и $k_{\text{и.п}}$. На основании этих данных можно сделать совершенно однозначные выводы относительно влияния противоиона на реакционную способность и соотнести также тип реагирующей частицы с образующимся продуктом. Эта информация имеет исключительно важное значение для установления механизмов реакций многих органических и металлорганических соединений, поэтому основное внимание в нашем обзоре будет уделено химическим следствиям ионной ассоциации. Ее роль будет продемонстрирована на примере реакций нуклеофильного и электрофильного замещения и присоединения, реакций переноса протона и электрона, процессов элиминирования и некоторых других реакций.

7.2. НУКЛЕОФИЛЬНОЕ БИМОЛЕКУЛЯРНОЕ ЗАМЕЩЕНИЕ

Во введении уже было сказано о том, что в присутствии противоположно заряженной частицы реакционная способность иона-реагента претерпевает изменения. В реакциях нуклеофильного замещения ассоциация с катионом всегда приводит к уменьшению нуклеофильности аниона. Однако то, как сильно снижается нуклеофильность, зависит от конкретной реакции и условий ее проведения. Рассмотрим, например, реакцию Финкельштейна — реакцию обмена галогенидами (где R — алкил, бензил, а X и X′ — обычно галоген, а иногда тозилат, брозилат и другие основные группы):

$$RX + M^+X'^- \rightleftarrows RX' + M^+X^- \qquad (10)$$

Известно [10], что реакция бимолекулярного замещения с участием нуклеофилов — анионов, к которой относится этот процесс, протекает, как правило, быстрее в диполярных апротонных растворителях, таких как диметилсульфоксид (ДМСО), N,N-диметилформамид (ДМФА) и гексаметилфосфотриамид (ГМФТА), чем в протонодонорных. Основной причиной уменьшения нуклеофильности аниона в воде и спиртах является образование вокруг него сольватной оболочки, которая тем прочнее, чем лучшим акцептором является анион. Вполне естественным с этой точки зрения является рост реакционной способности галогенид-ионов, участвующих в реакции Финкельштейна в протонодонорных растворителях, при переходе от Cl^- к Br^- и далее к I^-. Ионная ассоциация в этих растворителях помех не создает, поскольку галогениды щелочных солей и тетраалкиламмония, которые являются источниками галогенид-ионов, в значительной степени диссоциированы на свободные ионы [11]. В диполярных апротонных растворителях главным фактором, определяющим реакционную способность галогенид-ионов, является их основность, поэтому ряд реакционной способности инвертируется: $I^- < Br^- < Cl^-$ [12]. Тем не менее прийти к такому выводу в ряде случаев невозможно, если пренебречь влиянием ионной ассоциации. Так, в реакции *н*-бутилброзилата (X=OBs) с галогенидами лития наблюдаемая константа скорости растет в ряду LiCl<LiBr<LiI (табл. 7.1), и только пересчет ее в $k_{\text{и}}$ с помощью уравнения Акри ставит все на свои места.

В случае галогенидов тетрабутиламмония наблюдаемые кинетические параметры правильно отражают изменение в реакционной способности X'^-, но причиной этому приблизительно одинаковая способность к диссоциации этих солей, т. е. небольшое различие в α.

В ранних работах [13], посвященных исследованию реакции Финкельштейна в диполярных апротонных растворителях, на ионную ассоциацию не обратили внимания, в результате чего был

Таблица 7.1. Наблюдаемые и истинные константы скорости реакции н-бутилброзилата с галогенидами лития и н-тетрабутиламмония в ацетоне при 25 °С [12]

MX	α	$k_{набл}\cdot10^3$, л/(моль·с)	$k_и = (k_{набл}/\alpha)\cdot10^3$, л/(моль·с)
LiCl	0,0097	0,493	51
LiBr	0,23	2,81	12
LiI	0,89	2,97	3,6
н-Bu_4NCl	0,58	33,5	58
н-Bu_4NBr	0,70	9,09	13
н-Bu_4NI	0,84	1,68	2,0

постулирован неверный порядок реакционной способности галогенид-ионов ($I^- > Br^- > Cl^-$), который пришлось объяснить, привлекая эффект поляризуемости.

В реакции с н-бутилброзилатом кинетический вклад ионных пар настолько мал, что даже когда их доля α составляет около 0,99 (LiCl), членом $(1-\alpha)k_{и.п}$ в сравнении с $\alpha k_и$ можно пренебречь. Бромид и хлорид лития реагируют медленнее соответствующих производных н-бутиламмония (см. табл. 7.1), но это обусловлено лишь тем, что они хуже диссоциируют. На самом деле $k_и$ для любой соли с одним и тем же галогенид-ионом одинакова.

Во многих других реакциях обмена галогенид-ионами ионные пары вносят сопоставимый с ионами или, во всяком случае, заметный вклад в наблюдаемую константу скорости. Так обстоит дело, например, в реакции метилиодида с иодидами щелочных металлов в метаноле (табл. 7.2).

$$CH_3I + M^{131}I \rightleftharpoons CH_3^{131}I + MI \quad (11)$$

или в реакции п-нитробензилбромида с галогенидами щелочных металлов и тетраалкиламмония в жидкой SO_2 (таб. 7.3):

$$п\text{-}NO_2C_6H_4CH_2Br + M^{36}Cl(^{82}Br) \rightleftharpoons п\text{-}NO_2C_6H_4CH_2{}^{36}Cl(^{82}Br) + MBr \quad (12)$$

Использование уравнения Акри в сочетании с данными о диссоциации солей позволяет в этих случаях определить не только

Таблица 7.2. Кинетические параметры реакции (11), протекающей в метаноле при 25 °С [11]

	M	$K_Д^*\cdot10^2$, моль/л	$k_и\cdot10^3$, л/(моль·с)	$k_{и.п}\cdot10^3$, л/(моль·с)	$k_и/k_{и.п}$
1	Na	1,09	3,32	0,58	5,7
	K	7,68	3,33	0,35	9,5
	Rb	5,84	3,31	1,61	2,1
	Cs	7,13	3,30	1,11	3,0

* Константа диссоциации $M\,^{131}I$.

Таблица 7.3. Кинетические параметры реакции (12), протекающей в жидкой SO_2 при 0 °С [14]

	MX	$K_Д^*\cdot10^4$, моль/л	$k_и\cdot10^5$, л/(моль·с)	$k_{и.п}\cdot10^5$, л·(моль·с)	$k_и/k_{и.п}$
2	RbCl	0,91	2,69	0,076	35
	Me_4NCl	10,05	2,92	0,47	5,2
	Et_4NCl	24,7	3,17	1,61	2,0
3	KBr	1,43	7,89	0,38	21
	Me_4NBr	11,45	7,24	1,07	6,8
	Et_4NBr	22,8	7,07	2,86	2,5

* Константа диссоциации MX.

константы скорости свободных ионов ($k_и$), но и константы скорости реакции ионных пар ($k_{и.п}$). Из них видно, что нуклеофильность аниона не зависит от соли, если он свободен, и снижается, если он входит в состав ионной пары ($k_и/k_{и.п} > 1$ во всех случаях). Очевидно, что определяет степень снижения нуклеофильности природа катиона, но о его роли речь пойдет ниже, когда будут рассматриваться факторы, влияющие на реакционную способность ионной пары.

С практической точки зрения ясно, что, увеличивая степень диссоциации реагента-нуклеофила, можно значительно увеличить скорость реакции или осуществить превращение, которое невозможно из-за пониженной нуклеофильности аниона в ионной паре. Наилучшие результаты дает введение в реакционную среду добавок, которые за счет сильной специфической сольватации катиона способствуют разъединению фрагментов ионной пары. (Можно также снижать концентрацию, но эта операция, вызывая рост $k_{набл}$ из-за увеличения доли более активных свободных анионов, приводит к уменьшению скорости процесса.) Примером может служить [15] относительно простое замещение брома на фтор под действием 18-крауна-6 (I) в реакциях бензилбромида и бромалканов с фторидом калия в ацетонитриле и бензоле. Преимуществом таких добавок является возможность проведения реакций в неполярных растворителях, которые не могут подавить нуклеофильность аниона за счет образования вокруг него прочной сольватной оболочки, как это происходит, например, в протонодонорных растворителях (10).

Реакция Вильямсона (13) является еще одним примером процесса, в котором свободный анион реагирует быстрее, чем ионная пара

$$ROM + R'X \longrightarrow ROR' + MX \quad (13)$$

Однако различие в их реакционных способностях невелико ($k_и/k_{и.п} = 2 \div 4$), если реакция проводится в спиртах [16] (табл. 7.4), поскольку эти растворители сами по себе эффектив-

Таблица 7.4. Кинетические параметры реакции этилатов щелочных металлов с алкилгалогенидами в этаноле при 25 °С [16]

М	$K_д^* \cdot 10^3$, моль/л	CH_3I			C_2H_5I		
		$k_и \cdot 10^2$, л/(моль·с)	$k_{и.п} \cdot 10^2$, л/(моль·с)	$k_и/k_{и.п}$	$k_и \cdot 10^3$, л/(моль·с)	$k_{и.п} \cdot 10^3$, л/(моль·с)	$k_и/k_{и.п}$
Li	5,6	13	3,4	3,83	11,6	2,7	4,4
Na	9,5	12,5	5,3	2,36	11,9	3,3	3,6
K	10,3	12,2	6,3	1,94	11,9	3,6	3,3
		4			5		

* Константа диссоциации ROM.

но снижают нуклеофильность алкоксид-иона за счет сильной его сольватации водородными связями. При диссоциации место катиона в координационной сфере аниона занимает протон спирта, и эта замена не на много увеличивает реакционную способность нуклеофила. В то же время в растворителях, которые слабо сольватируют алкоксид-ион, удаление катиона приводит к огромным изменениям в скорости реакции. Так, замещение хлора в *о*- и *м*-дихлорбензоле на метокси-группу, которое само по себе не идет, протекает за несколько часов при добавках 18-крауна-6 [12].

Сольватирующие добавки, используемые в препаративных целях, должны повышать нуклеофильность аниона за счет «оттаскивания» от него катиона. Не так существенно, во что превратятся неактивные контактные ионные пары, лишь бы пошла реакция. Между тем, превратиться они могут как в свободные ионы, так и в ионные пары сольватно-разделенного типа. Возникает вопрос, велика ли разница и насколько отличаются они по реакционной способности. Ответ на него имеет принципиальное значение, поскольку во многих системах [1] ионные пары обоих типов могут сосуществовать, причем нередко концентрация сольватно-разделенных ионных пар столь незначительна, что ее не удается зафиксировать спектральными или иными методами. При изучении [17, 18] кинетики и механизма реакции щелочных солей СН-кислот с алкилгалогенидами (14)

$$9\text{-}R\text{-}флуоренил^{-}M^{+} \underset{}{\overset{K_д}{\rightleftarrows}} 9\text{-}R\text{-}флуоренил^{-} + M^{+}; \quad \xrightarrow[R'X]{k_{и.п}\ /\ k_и}\ \xrightarrow{k_{набл}}\ 9\text{-}R\text{-}9\text{-}R'\text{-}флуорен + MX \qquad (14)$$

Таблица 7.5. Кинетические параметры реакции щелочных солей 9-замещенных флуоренов (9-RFL⁻M⁺) с алкилгалогенидами (R′X) *в ДМЭ при 25 °С [17, 18]*

	М	R	R′X	$K_д \cdot 10^7$, моль/л	$k_и \cdot 10^3$, л/(моль·с)	$k_{и.п} \cdot 10^3$, л/(моль·с)	$k_и/k_{и.п}$
6	Li	CN	MeI	3	1685	3,6	487
	Na	CN	MeI	10	1685	39	43
7	Li	CN	EtI	3	78	2,8	28
	Na	CN	EtI	10	78	8	9,8
	Cs	CN	EtI	50	78	11	7,1
	Li	COOMe	BuBr	0,66	2,7	0,1	67
		Ph	BuBr	56	220	74	3
		Me	BuBr	38	$20,2 \cdot 10^3$	$6,3 \cdot 10^3$	3,2
		H	BuBr	47	$21,6 \cdot 10^3$	$9,9 \cdot 10^3$	2,2

вопросу установления типа ионных пар, участвующих в реакции, было уделено особое внимание. В диметоксиэтане (ДМЭ) ионные пары литиевой и цезиевой солей 9-цианфлуорена и литиевой соли 9-карбометоксифлуорена относятся к контактному типу, и значение $k_и/k_{и.п}$ в зависимости от электрофильного агента изменяется в интервале трех порядков (табл. 7.5). Ионные пары литиевых производных флуорена, 9-метил- и 9-фенилфлуорена являются сольватно-разделенными, и их реакционная способность всего в два-три раза ниже реакционной способности свободных карбанионов (табл. 7.5). Последнее не удивительно, поскольку влияние катиона через слой молекул растворителя, отделяющих его от аниона, должно быть значительно ослаблено.

Теперь нетрудно себе представить кинетические последствия того, что в растворе присутствуют сольватно-разделенные ионные пары в количестве, сопоставимом с количеством свободных анионов. Не фиксируемые спектрально они могут определять величину члена $k_{и.п}(1-\alpha)$ в уравнении Акри, что повлияет на все выводы, сделанные на основании $k_{и.п}$. Особый эффект оказывает в таком случае рост величины $k_{и.п}$ с падением температуры, т. е. «отрицательная» энергия активации, о чем речь пойдет в разделе, посвященном нуклеофильному присоединению.

Реакция щелочных солей производных флуорена с бензилгалогенидами в *трет*-бутаноле также характеризуется большим значением отношения $k_и/k_{и.п}$ (табл. 7.6), и хотя специально изучением типа ионных пар авторы работы [19] не занимались, низкая сольватирующая способность *трет*-бутанола не предполагает образования в нем сольватно-разделенных ионных пар.

К настоящему моменту уже имеется достаточно данных для того, чтобы рассмотреть влияние природы катиона на реакционную способность ионных пар и попытаться установить параметр, который позволил бы предсказывать тенденции в изменении нуклеофильности аниона в ассоциате. Обратим внимание на то, что

активированный комплекс III, образующийся в реакции нуклеофильного замещения у насыщенного атома углерода из ионной пары и электрофильного агента, отличается от активированного комплекса IV на основе свободного аниона участием в нем катиона:

$$A^-B^+ + RX \longrightarrow B^+\overset{\delta-}{A}\cdots\overset{\delta+}{C}\cdots\overset{\delta-}{X} \quad \text{III}$$

$$A^- + RX \longrightarrow \overset{\delta-}{A}\cdots\overset{\delta+}{C}\cdots\overset{\delta-}{X} \quad \text{IV}$$

В первом случае катион должен либо способствовать локализации отрицательного заряда на A^-, что мешает образованию новой связи A—R, либо размазывать заряд по аниону, увеличивая его эффективный радиус, что снижает кулоновское взаимодействие реагентов. Любой из этих вариантов должен снижать нуклеофильность аниона в ионной паре. Очевидно, что влияние катиона должно быть тем больше, чем сильнее он взаимодействует со своим отрицательно заряженным партнером. Параметром же, характеризующим взаимодействие ионных фрагментов пары, может служить ее константа диссоциации. Очевидно, следует ожидать роста $k_{и.п}$ с увеличением $K_д$. На рис. 7.1 приведена корреляция этих параметров, полученных при исследовании реакций Финкельштейна и Вильямсона и реакции алкилирования карбанионов (табл. 7.2—7.6). Примечательно, что для всех систем, за одним исключением, графиком зависимости $\lg k_и/k_{и.п}$ от $\lg K_д$ является прямая с тангенсом угла наклона, знак которого соответствует развитым выше представлениям: реакционная способность ионной пары тем выше, чем лучше она диссоциирует. Исключением является реакция (11)—здесь определенная тенденция в изменении $k_{и.п}$ с $K_д$ отсутствует, что вполне объяснимо, если учесть, с какими трудностями столкнулся автор [11] при измерении и расчете констант диссоциации MI, ассоциированного в метаноле лишь в незначительной степени.

Таблица 7.6. Кинетические параметры реакции щелочных солей 9-карбометоксифлуорена с бензилгалогенидами в трет-бутаноле при 30 °C [19]

	M	R′X	$K_д \cdot 10^8$, моль/л	$k_и$, л/(моль·с)	$k_{и.п}$ л/(моль·с)	$k_и/k_{и.п}$
8	Li	BzCl	220	4,27	0,185	23
	Na	BzCl	110	4,27	0,124	34
	K	BzCl	8,8	4,27	0,097	44
9	Na	BzBr	110	256	7,76	33
	K	BzBr	8,8	256	3,88	66

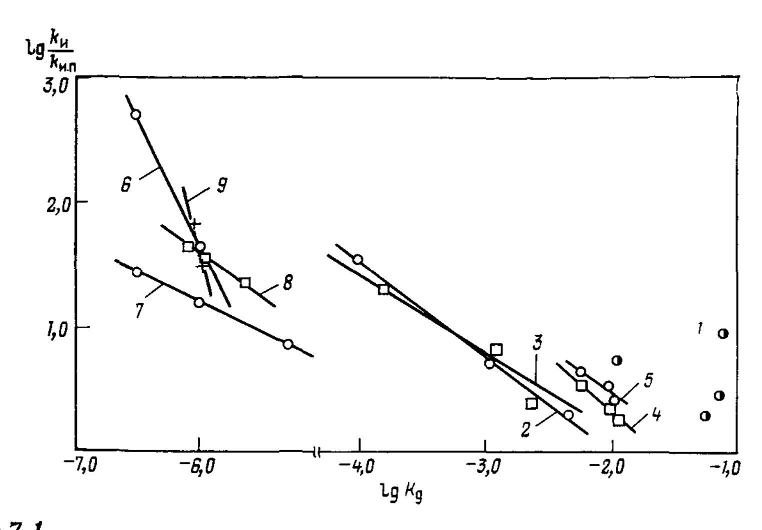


Рис.7.1.

Зависимость относительной реакционной способности свободных анионов в реакциях нуклеофильного замещения от констант диссоциации их ионных пар (Цифры на рисунке соответствуют суммам данных, приведенных в табл. 7.2.—7.6).

Таким образом, можно сделать вывод о существовании для реакций нуклеофильного замещения соотношения свободных энергий типа

$$\lg (k_и/k_{и.п}) = A + B \lg K_д \quad (15)$$

Обращает на себя внимание еще один момент. Большая часть систем характеризуется ростом $k_{и.п}$ с увеличением радиуса катиона (см. табл. 7.3—7.5), что кажется более естественным, учитывая снижение в этом ряду кулоновского взаимодействия, но в двух случаях (см. табл. 7.6) закономерность имеет противоположный характер. И тем не менее $K_д$ всегда точно прослеживает (или предсказывает) ход изменения $k_и/k_{и.п}$.

До сих пор мы касались лишь кинетической стороны участия ионов и ионных пар в реакциях нуклеофильного замещения. Теперь рассмотрим реакцию, в которой ионная ассоциация влияет на состав образующихся продуктов, а именно, реакцию алкилирования амбидентных систем. Енолят-ионы как типичные представители класса амбидентных анионов проявляют двойственную реакционную способность в реакциях нуклеофильного замещения, образуя продукты алкилирования как по углеродному, так и по кислородному центрам аниона [20, 21]. Одним из решающих факторов, определяющих направление алкилирования, является тип ионной частицы, которая вступает в реакцию замещения с алкилгалогенидами, алкилтозилатами или иными электрофильными агентами. В ионных парах щелочных енолятов катион электроста-

тически связан с жестким кислородным центром аниона, причем электростатическое взаимодействие двух противоположно заряженных ионов растет по мере уменьшения радиуса катиона и увеличения плотности заряда на нем, т. е. в ряду $Cs^+ < Rb^+ < K^+ < Na^+ < Li^+$. Поэтому отношение концентраций продуктов алкилирования по С- и О-центру для ионных пар $([C]/[O])_{и.п}$ и тем более для ассоциатов ионных пар превышает это соотношение для свободного енолят-аниона $([C]/[O])_и$.

При алкилировании щелочных производных ацетоуксусного эфира в ГМФТА [22] и ДМСО [22] и циклических β-кетоэфиров в смеси ДМФА — бензол [23] доля продукта реакции по С-центру всегда увеличивается в ряду $R_4N^+ < K^+ < Na^+ < Li^+ < XMg^+$ (отношение концентраций продуктов алкилирования по обоим центрам свободного енолят-аниона не зависит, естественно, от природы катиона [20]).

В диполярных апротонных растворителях, в которых щелочные еноляты в достаточной степени диссоциированы, влияние щелочного катиона выражено слабо [20]. Так, отношение концентраций продуктов алкилирования по С- и О-центру, в реакции щелочных енолятов ацетилацетона с этилтозилатом в ГМФТА [22] практически не зависит от катиона. Уменьшение концентрации щелочного енолята или переход в такие растворители, как диафос* и медифос**, никаких изменений не вызывает. Очевидно, что в этих условиях кинетическую картину определяет свободный енолят-анион, реакционная способность которого заметно превышает реакционную способность ионных пар. Значения $k_и$ и $k_{и.п}$ удалось определить при исследовании реакции алкилирования натриевой и калиевой солей ацетоуксусного эфира [24]. Более того, исходя из соотношения концентраций продуктов алкилирования ионных пар и свободного аниона, удалось установить реакционную способность О- и С-центров (табл. 7.7). И в том и в другом случае ионная пара менее активна, чем анион, причем ее реакционная способность в зависимости от размера щелочного катиона для О- и С-центров меняется противоположным образом. В то же время в диоксане в этой же реакции $k_{и.п}(O)$ и $k_{и.п}(C)$ монотонно увеличиваются с ростом радиуса катиона в ряду $Na^+ < K^+ < Rb^+ < Cs^+ < Ph_4As^+$.

Среди других амбидентных систем можно упомянуть щелочные соли β-нафтола [25]. При алкилировании этих солей бензилбромидом в диоксане доля продукта О-алкилирования увеличивается в ряду $Na^+ < K^+ < {}^+N(CH_3)_4$, в случае $BrMg^+$ образуется С-изомер.

Натриевое производное оксима флуоренона в реакции с метилиодидом в смеси *трет*-бутанола с ацетонитрилом дает продукты алкилирования и по N- и по О-центрам. Реакционная способность свободных анионов в 60 раз превышает реакционную способность ионных пар [26]. Отношение концентраций продуктов алкилирования по N- и О-центрам для свободного аниона составляет 65/35, а для ионных пар — 30/70.

* Тетраметилдиамид метилфосфоновой кислоты.
** Оксид метилди(метоксиметил)фосфина.

Таблица 7.7. Константы скорости [в л/(моль·с)] и отношения концентраций продуктов алкилирования по О- и С-центру в реакции щелочных солей ацетоуксусного эфира с этилтозилатом в ДМФА при 25 °С [24]

M	$k_и \cdot 10^4$	$\left(\frac{[C]}{[O]}\right)_и$	$k_и(C) \cdot 10^1$	$k_и(O) \cdot 10^4$	$k_{и.п} \cdot 10^5$	$\left(\frac{[C]}{[O]}\right)_{и.п}$	$k_{и.п}(C) \cdot 10^5$	$k_{и.п}(O) \cdot 10^5$	$\frac{k_и(C)}{k_{и.п}(C)}$	$\frac{k_и(O)}{k_{и.п}(O)}$
Na	46	0,22	8	38	11,7	0,61	4,5	7,2	18	53
K	46	0,22	8	38	5,0	1,35	2,8	2,2	30	173

Характер частицы, участвующей в реакции нуклеофильного замещения, может оказывать значительное влияние на стереохимию процесса. Реакция оптически активного алкилбромида R*Br с биметаллическим соединением Me_3SnM, которое выполняет роль нуклеофила

$$R^*Br + Me_3SnM \longrightarrow Me_3SnR + MBr \qquad (16)$$

в ТГФ протекает с 90%-ным сохранением конфигурации, а в присутствии тетраглима — с 91%-ным обращением конфигурации [27]. Очевидно, увеличение сольватирующей способности растворителя по отношению к катиону щелочного металла переводит контактные ионные пары $Me_3Sn^-M^+$ в сольватно-разделенные, в результате чего «координационный» механизм с замкнутой структурой переходного состояния, приводящий к сохранению конфигурации, изменяется на обычный механизм S_N2 с типичной для него инверсией конфигурации.

7.3. НУКЛЕОФИЛЬНОЕ ПРИСОЕДИНЕНИЕ АНИОННАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ

Классической реакцией нуклеофильного присоединения является реакция присоединения аниона к соединению с активированной двойной связью. Случилось так, что наиболее интересная и подробная информация о влиянии различных факторов на кинетику и механизм реакций присоединения к двойной связи была получена при исследовании полимеризации виниловых мономеров. Более того, современные представления о кинетических и механистических аспектах протекания других реакций, осложненных ионной ассоциацией, во многом обязаны результатам исследования процессов анионной полимеризации. Нас эти процессы интересуют постольку, поскольку каждый акт удлинения макромолекулы на

одно звено можно рассматривать как одну и ту же реакцию присоединения молекулы — электрофила к анионному центру, воспроизводящую, как правило, этот анионный центр, т. е.

$$\sim\!\!\!\!\!\!\diagdown\!\!\!\!\!\diagup\, C^{-}M^{+} + \diagdown\!\!C{=}C\!\!\diagup \longrightarrow \sim\!C{-}\overset{|}{\underset{|}{C}}{-}\overset{|}{\underset{|}{C}}{}^{-}M^{+} \qquad (17)$$

где $\sim\!\!C^{-}M^{+}$ обозначает соль щелочного металла СН-кислоты, способную реагировать и как свободный ион, и как ионная пара.

Число работ, посвященных изучению анионной полимеризации, очень велико, и не одну страницу займет лишь список обзоров и монографий, опубликованных по этой теме (мы в целях экономии места отметим лишь фундаментальную монографию [28], переведенную на русский язык, и один из последних обзоров [29]). Не вдаваясь в специфику химии высокомолекулярных соединений, ограничимся рассмотрением лишь основных закономерностей, характерных для этих процессов.

Как и в случае реакций нуклеофильного замещения, огромное влияние на кинетику и механизм реакции (17) оказывает природа растворителя, в котором протекает процесс. В неполярных с низкой сольватирующей способностью средах, подобных бензолу, толуолу, гексану и циклогексану, реакция протекает с участием лишь контактных ионных пар, которые к тому же ассоциируют [см. схему (5)]. Прочность ассоциатов ионных пар и степень их ассоциации существенно зависят от размера щелочного катиона и структуры аниона. Полистириллитий [30] и поли-α-метилстириллитий [31] димеризованы, полиизопрениллитий образует тетрамеры [30], а полибутадиениллитий [30] — гексамеры. Переход от полибутадиениллития к полибутадиенилкалию вызывает снижение числа ионных пар в ассоциате от 6 до 2 [32]. Полистирилнатрий в бензоле димеризован вплоть до концентраций 10^{-5} *М*, димеры калиевых ионных пар распадаются при концентрации 10^{-3} *М*, а цезиевые ионные пары в этом растворителе вообще не ассоциированы [33].

Кинетически ассоциация ионных пар проявляется [30—33] в дробном порядке реакции по активным центрам и в резком снижении скорости реакции, поскольку ассоциаты, образованные ионными парами, практически не способны реагировать с соединениями с двойной связью. Если равновесие (5) между ионными парами и их ассоциатами сдвинуто в сторону последних (константа равновесия $K_а$ велика), то наблюдаемая константа скорости выражается [34] формулой

$$k_{набл} = K_а^{-1/n}\, k_{и.п}\, n^{-1/n}\, c^{1/n} \qquad (18)$$

где n — число ионных пар в ассоциате.

Из этого уравнения ясны и низкая реакционная способность ассоциирующих систем и наблюдаемые дробные порядки.

Таблица 7.8. Константы скорости реакции свободных ионов и ионных пар в анионной полимеризации различных мономеров при 25 °С

Мономер	Растворитель	$k_{и.п}$, л/(моль·с)					$k_и$, л/(моль·с)	Литература
		Li	Na	K	Rb	Cs		
Стирол	Диоксан	0,9	3,4	20	21,5	24,6	—	[35]
	ТГП*	19,5	17,5	30	40	—	130 000	[36]
	ТГФ	160	80	50	50	22	65 000	[37]
	ДМЭ	—	3600	—	—	150	40 000	[38]
о-Метилстирол	МТГФ	2	1	16	—	30	20 000	[39]
α-Метилстирол	ТГП	2,6	0,047	0,26	0,25	0,26	830	[40]

* При 30 °С.

Добавки даже незначительных количеств растворителей, способных к сольватации щелочных катионов, например тетрагидрофурана (ТГФ), приводят к полному разрушению [33] ассоциатов ионных пар. Похоже, что в растворителях эфирного типа, таких как ДМЭ, ТГФ, тетрагидропиран (ТГП) и 2-метилтетрагидрофуран (МТГФ), ассоциаты ионных пар карбанионов вообще не образуются. В этих средах наряду с ионными парами в реакции участвуют уже и свободные ионы.

В табл. 7.8 приведены результаты исследований кинетики анионной полимеризации некоторых виниловых мономеров. Как и в реакциях нуклеофильного замещения, в реакциях присоединения к двойной связи в присутствии катиона реакционная способность аниона резко снижается: в растворителях, где ионные пары сольватно-разделенного типа не образуются или количество их незначительно, различие между $k_и$ и $k_{и.п}$ может достигать трех-четырех порядков. Однако при переходе к растворителям, обладающим более высокой сольватирующей способностью по отношению к щелочным катионам (ДМЭ), наблюдается значительное увеличение $k_{и.п}$, поскольку возрастает доля сольватно-разделенных ионных пар, реакционная способность которых всего в два-три раза ниже, чем свободных карбанионов [38]. Еще большее влияние оказывают добавки в реакционную среду глимов [41] или ГМФТА [42].

Присутствие в растворе одновременно и рыхлых и тесных ионных пар является иногда причиной аномального изменения $k_{и.п}$ с изменением температуры. Так, при полимеризации стирола в присутствии Na^{+} в ДМЭ [38] снижение температуры реакции от 50 до 0 °С приводит к росту $k_{и.п}$, и лишь при более низких температурах энергия активации приобретает нормальное положительное значение. Обусловлено это тем, что энергия активации $E_{акт}$, определяемая из зависимости Аррениуса, включает не только истинную энергию активации реакции сольватно-разделенных ионных пар E_S (их вклад в $k_{и.п}$ настолько велик, что участием контактных

ионных пар можно пренебречь), но и отрицательную величину ΔH, характеризующую равновесие между ионными парами [9]

$$\text{—C}^-\text{M}^+ \overset{K}{\rightleftharpoons} \text{—C}^-S\text{M}^+$$

т. е. $E_{акт}=E_S+\Delta H(1+K)^{-1}$. В зависимости от абсолютных значений E_S и ΔH и значения K при данной температуре величина $E_{акт}$ может быть и положительной, и отрицательной.

В тех случаях, когда в реакции участвуют лишь контактные ионные пары, как, например, при полимеризации стирола в диоксане [35], $k_{и.п}$ растет с увеличением радиуса щелочного катиона (см. табл. 7.8). Это означает, что кулоновское взаимодействие в пределах ионной пары является наиболее важным фактором из тех, что определяют ее реакционную способность. В таких случаях удается обнаружить линейную корреляцию логарифма $k_{и.п}$ с величиной $(r_к+b)^{-1}$, где $r_к$ — кристаллографический радиус катиона b — константа, близкая к радиусу аниона (обычно ее полагают равной 2). Подобная корреляция наблюдается не только для полимеризации стирола в диоксане [35], но и для реакции присоединения $Ph_3Si^-M^+$(M=Li, Na, K, Rb, Cs) к 1,1-дифенилэтилену [43].

Кинетические закономерности реакций нуклеофильного присоединения, в которых в качестве электрофила выступают трехчленные гетероциклы, такие как пропиленсульфид [44, 45] и этиленоксид [34, 46—51], во многом отличаются от тех, что характеризуют реакции присоединения к двойной связи. Если речь идет о полимеризации, то здесь многое обусловлено изменением природы активного центра: тииран присоединяется к тиолятному центру

$$\sim S^-M^+ + \underset{S}{\triangledown} \longrightarrow \sim S\text{—}\overset{|}{\underset{|}{C}}\text{—}\overset{|}{\underset{|}{C}}\text{—}S^-M^+ \qquad (19)$$

а оксиран — к алкоксидному

$$\sim O^-M^+ + \underset{O}{\triangledown} \longrightarrow \sim O\text{—}\overset{|}{\underset{|}{C}}\text{—}\overset{|}{\underset{|}{C}}\text{—}O^-M^+ \qquad (20)$$

И в том, и в другом случае плотность отрицательного заряда на анионе заметно выше, чем на карбанионе. Поэтому увеличивается кулоновское взаимодействие в пределах тиолятных и, особенно, алкоксидных ионных пар и возрастают их дипольные моменты. В результате алкоксиды и тиоляты образуют ионные пары только контактного типа. Эти ионные пары, с одной стороны, диссоциируют значительно хуже ионных пар карбанионов — различие в константах диссоциации в растворителях эфирного типа достигает двух-трех порядков (например, в ТГФ $K_д$ калиевых солей «живущих» полистирола [37], полипропиленсульфида [45] и полиэтиленоксида [34] составляет соответственно $7{,}1\cdot10^{-8}$, $5{,}4\cdot10^{-9}$ и $8{,}4\cdot10^{-11}$ моль/л, а, с другой стороны, образуют в этих растворителях агрегаты [34] (ионные пары алкоголятов ассоциируют даже в ГМФТА [46]).

Таблица 7.9. Кинетические параметры анионной полимеризации этиленоксида (ЭО) и пропиленсульфида (ПС)

Мономер	Среда	t, °C	$k_{и.п}$, л/(моль·с) Na	K	Cs	Bu_4N	Na·Kpl**	$k_и$, л/(моль·с)	Литература
ПС	ТГФ	—30	$2{,}5\cdot10^{-3}$	—	0,23	3,3	11,3	4—6	[45]
ЭО	ТГФ	20	—	2,9	7,3	—	—	100	[47]
	ГМФТА	40	—	2	0,2	—	—	22—33	[46]
	ДМСО	70	$4{,}1\cdot10^{-2}$	—	—	—	—	$8{,}4\cdot10^{-2}$	[48]
ЭО*	Пропанол	30	$4{,}71\cdot10^{-4}$	—	—	—	—	$1{,}56\cdot10^{-3}$	[49]

* Присоединение C_3H_7ONa к ЭО.
** Катион сольватирован крауном 1.

Вторая особенность процессов нуклеофильного присоединения этиленоксида и пропиленсульфида заключается в существовании в этих молекулах двух центров — электрофильного (атом углерода) и нуклеофильного (гетероатом). В результате появляется возможность реализации механизма «пуш — пула», при котором атаке аниона на атом углерода содействует катион щелочного металла, оттягивающий на себя неподеленную пару электронов гетероатома:

$$\sim O^- \cdots \overset{\delta+}{\triangledown}_{O^{\delta-}} \cdots \to M^+ \qquad (21)$$

Это уже новый фактор в сравнительной реакционной способности свободных ионов и ионных пар: катион компенсирует свою негативную кинетическую роль, которая состоит в снижении нуклеофильности аниона, за счет электрофильного содействия раскрытию эпоксидного цикла.

В табл. 7.9. приведены некоторые результаты исследования кинетики анионной полимеризации этих мономеров. Нетрудно видеть, что если не считать полимеризации пропиленсульфида в присутствии Na^+, различие в реакционной способности ионных пар и свободных анионов заметно сглаживается, а в присутствии такого огромного катиона ($r_к$=0,53 нм [47]), как «охваченный» криптатом Na^+, $k_{и.п}$ даже превышает $k_и$. В спирте и ДМСО свою роль в нивелировании реакционных способностей алкоксид-аниона и его натриевой ионной пары играет, естественно, сольватация аниона. Интересно, что при полимеризации пропиленсульфида в ТГФ наблюдается [45] такая же линейная корреляция $\lg k_{и.п}$ с $(r_к+2)^{-1}$,

Таблица 7.10. Кинетические параметры реакции присоединения этиленоксида к различным нуклеофилам в ТГФ при 25 °С

Анион	M	$k_{и.п}$ л/(моль·с)	$k_и$ л·(моль·с)	$k_и/k_{и.п}$	Литература
Карбазил*	K·KpI**	$7{,}8\cdot10^{-2}$	$7{,}8\cdot10^{-2}$	1	[47]
Дибензкарбазил*	K·KpI**	$2{,}4\cdot10^{-3}$	$2{,}4\cdot10^{-3}$	1	[47]
Полистирол	Cs	1,7	207	122	[50]
	Rb	3,4	195	57	[50]
	K	6,0	200	33	[50]
	Na	13,8	182	13	[50]
	Li	$7{,}2\cdot10^{+3}$	200	0,03	[50]

* При 20 °С.
** Катион сольватирован крауном I.

что и в реакциях присоединения к двойной связи контактных ионных пар [35, 43].

Не менее интересные результаты были получены при исследовании реакций присоединения этиленоксида к щелочным производным карбазола [47] и различных карбанионов [50, 51]. В первом случае в присутствии больших катионов реакционная способность свободных ионов и ионных пар совпадает (табл. 7.10), а во втором случае ионные пары реагируют заметно быстрее [50, 51]. Так, в реакции [51] щелочных солей флуорадена скорость раскрытия эпоксидного цикла увеличивается с уменьшением относительного содержания свободных карбанионов — с ростом концентрации соли и при введении в раствор сольватирующих добавок. В реакции «живущего» полистирола $k_и/k_{и.п}$ падает от Cs^+ к Na^+ (табл. 7.10) [50], что, конечно, можно было бы отнести на счет увеличения кинетического вклада сольватно-разделенных ионных пар, но $k_и/k_{и.п}\approx0{,}03$ для Li^+ не имеет, вероятно, никакого другого объяснения, как эффективное содействие катиона нуклеофильному раскрытию цикла этиленоксида.

7.4. РЕАКЦИЯ ЭЛИМИНИРОВАНИЯ

Весьма характерны и значительны эффекты ионной ассоциации в реакциях элиминирования. Не только скорости этих процессов, но и состав образующихся продуктов во многом определяются тем, в каком виде — свободного аниона или ионной пары — реагирует основание В. При элиминировании HOTs от 2-бутилтозилата или HBr от 2-бромбутана [52] в результате атаки ионной парой наиболее благоприятной структурой переходного состояния будет та, в которой объемистому основанию меньше всего мешают алкильные группы. Из трех возможных в этом случае вариантов

структур V, VI и VII, предпочтительнее будет последняя, а наименее вероятной первая:

V VI VII

Действительно, в условиях, когда основание должно находиться в более ассоциированном состоянии, увеличивается доля бутена-1 и содержание *цис*-изомера в бутене-2 (табл. 7.11). В этом направлении действует ухудшение сольватирующей способности растворителя и снижение диэлектрической проницаемости при переходе от метанола к этанолу и далее к триэтилкарбинолу. С другой стороны, замена *трет*-бутанола на ДМСО или введение в реакционную среду краун-полиэфира, а также снижение концентрации основания уменьшает выход бутена-1 и увеличивает выход *транс*-бутена-2. Аналогичным образом по тем же самым причинам при переходе основания в более ассоциированное состояние растет выход гексена-2 и доля *цис*-изомеров гексена-3 и гексена-2 при элиминировании HOTs от 3-гексилтозилата в смесях *трет*-бутанола с ДМСО [53].

син-Элиминированию благоприятствует не только объемистое основание, но также и координация иона металла с уходящей группой в переходном состоянии VIII

$$>C(H)-C(X)< + ROM \longrightarrow [\text{VIII}] \longrightarrow >C=C< + ROH + MX$$

VIII

которая невозможна при копланарном *анти*-элиминировании. При элиминировании HOTs от *транс*-2-фенилциклопентилтозилата [54] в *трет*-бутаноле с выходом 89% образуется 1-фенилциклопентен, продукт *син*-элиминирования. Но в присутствии дициклогексил-18-крауна-6, который исключает образование VIII, доля *син*-элиминирования падает до 3%. *син*-Элиминирование HOTs от 5-децил-6-тозилата в присутствии *трет*-бутилата калия протекает [55] на 27% в бензоле и на 15% в *трет*-бутаноле; добавки краун-полиэфира снижают выход *транс*-децена-5 соответственно до 6 и 7%. В смеси ДМСО с *трет*-бутанолом в присутствии фенолята лития транс-гексен-3 из 3-тозил-4-дейтерогексана образуется с выходом 16% [56], но использование в качестве основания фенолята тет-

Таблица 7.11. *Характер продуктов, образующихся при элиминировании HX от 2-бутилтозилата и 2-бромбутана при 50 °C* [52]

X	Основание	Концентрация основания, моль/л	Среда	% бутена-1	[*транс*-бутен-2] / [*цис*-бутен-2]
OTs	*трет*-BuOK	0,1	*трет*-BuOH	—	0,40
	трет-BuOK	0,1	DMCO	—	2,2
	трет-BuOK	0,1	*трет*-BuOH*	—	1,9
Br	*трет*-BuOK	0,1	*трет*-BuOH	37,7	1,86
	трет-BuOK	0,5	*трет*-BuOH	44,1	1,66
	трет-BuOK	0,5	*трет*-BuOH*	32,5	2,92
	MeOK	0,5	MeOH	15,4	3,34
	EtOK	0,5	EtOH	17,9	3,21
	C_3H_7OK	0,25	C_3H_7OH	23,7	2,72
	Et_3COK	0,25	Et_3COH	63,1	1,04
	Et_3COK	0,25	Et_3COH*	37,3	2,82

* Добавлен дициклогексил-18-краун-6.

раметиламмония полностью устраняет *син*-направление. При элиминировании HX от 2,3-дигалоген-2,3-дигидробензофуранов [57] диссоциация основания приводит к подавляющему перевесу *анти*-направления.

Об изменении характера переходного состояния в реакции элиминирования при переходе от ассоциированного основания к свободному говорит увеличение параметра ρ. В реакции *транс*-2-арилциклопентилтозилатов [58] $\rho=2{,}2$ в отсутствие крауна и 3,1 в его присутствии, а при элиминировании HOTs от 2-(5-R-тиенил-2)тозилатов [59] $\rho_{и.п}=2{,}06$, а $\rho_{и}=2{,}56$. В случае свободного основания в переходном состоянии плотность отрицательного заряда на углероде, связанном с уходящей группой, выше.

Теперь о влиянии ионной ассоциации на скорость элиминирования. Как и в процессах нуклеофильного замещения и присоединения (во всяком случае в большинстве), она дезактивирует основание. Так, переход от наиболее диссоциированного *трет*-бутилата калия к *трет*-бутилату лития приводит к снижению константы скорости элиминирования HOTs от 3-гексилтозилата почти в двадцать раз [56]. В реакции этилата натрия с 2-(5-R-тиенил-2)этилтозилатами [59] реакционная способность ионных пар в два-три раза ниже реакционной способности свободного аниона

Таблица 7.12. *Кинетические параметры реакции элиминирования HOTs от 2-(5-R-тиенил-2)тозилата в EtONa—EtOH при 50 °C* [59]

R	$k_и \cdot 10^3$, л/(моль·с)	$k_{и.п} \cdot 10^3$, л/(моль·с)	$k_и/k_{и.п}$	R	$k_и \cdot 10^3$, л/(моль·с)	$k_{и.п} \cdot 10^3$, л/(моль·с)	$k_и/k_{и.п}$
H	2,24	0,97	2,3	CH_3	1,32	0,40	3,3
Br	13,85	5,28	2,6	OCH_3	0,41	0,42	~1

(табл. 7.12), что в общем согласуется с кинетическим поведением алкоголятов [16, 49] в других реакциях в протонодонорных растворителях. Но наибольшее впечатление производит то, что в качестве основания в реакциях элиминирования могут выступать такие традиционно считавшиеся слабыми нуклеофилы, как цианид-ион [60], фторид-ион [15] и ацетат-ион [61], если с помощью краун-полиэфиров перевести их в неассоциированное состояние.

7.5. ИОННЫЕ ПАРЫ КАРБОНИЕВЫХ ИОНОВ В СОЛЬВОЛИТИЧЕСКИХ ПРОЦЕССАХ

Мысль об образовании ионных пар катионоидных частиц (карбониевых ионов) в сольволитических процессах выразил еще Уинстейн в начале шестидесятых годов [62]. С тех пор концепция ионных пар в органической химии претерпела значительные изменения; были получены многочисленные физические подтверждения ионной ассоциации, но только не для карбониевых ионов. И сейчас об участии в реакциях ионных пар карбониевых ионов судят в первую очередь по результатам исследования кинетики этих реакций и образующихся в них продуктов. Интерпретация не проста, далеко не всегда однозначна и требует привлечения данных изучения солевых эффектов, сопоставления скоростей образования продукта сольволиза, рацемизации и изотопного обмена. Достаточно полное представление о специфике исследования сольволитических процессов дает обзор [63], посвященный этой теме. Мы же ограничимся кинетическим анализом одной единственной системы, которая, тем не менее, дает прекрасное представление о проблематике участия ионных пар карбониевых ионов в сольволитических процессах.

Сольволиз [64, 65] в водном ацетоне оптически активных и меченных по кислороду бензгидрил-*п*-нитробензоатов

$$(Ph)(п\text{-}X\text{—}C_6H_4)\overset{*}{C}H\text{—O—}\underset{\underset{^{18}O}{\|}}{C}\text{—}(п\text{-}NO_2C_6H_4) \longrightarrow$$

$$\longrightarrow (Ph)(п\text{-}X\text{—}C_6H_4)CHOH + п\text{-}NO_2C_6H_4COOH \qquad (22)$$

сопровождается не только образованием сольволитического продукта (k_c), но и рацемизацией исходного соединения ($k_{рац}$) и «перемешиванием» изотопной метки (k_e) в нем. Это говорит о том, что в ходе реакции (22) ковалентное соединение, бензгидрил-*п*-нитробензоат, ионизуется или диссоциирует. Однако несовпадение скоростей всех трех процессов (табл. 7.13) говорит именно о ионизации, т. е. об образовании ионных пар. В свою очередь, из факта различия k_e и $k_{рац}$ следует, что ионных пар должно быть по крайней мере два типа. В контактной («внутренней» по

Таблица 7.13. Сольволиз бензгидрил-п-нитробензоатов (22) в 90%-ном водном ацетоне при 99,5 °С [64, 65]

X	$[NaN_3]$, моль/л	k_e/k_c	$k_{рац}/k_e$	X	$[NaN_3]$, моль/л	k_e/k_c	$k_{рац}/k_e$
Cl*	0	1,44	0,41	CH_3	0	2,9	0,59
Cl*	0,141	0,28	0,0		0,116	0,55	0,52
	0	2,4	0,35	OCH_3**	0	2,4	0,28

* 80%-ный водный ацетон.
** При 48,8 °С.

Уинстейну [62]) ионной паре происходит перемешивание изотопной метки, а в сольватно-разделенной («внешней» по Уинстейну [62]) может происходить и рацемизация субстрата. Поэтому $k_e > k_{рац}$ (см. табл. 7.13).

Кроме того, контактная и сольватно-разделенная ионные пары различаются по своему отношению к нуклеофильной ловушке карбониевых ионов — азид-иону. Контактная ионная пара с азид-ионом не реагирует, а сольватно-разделенная реагирует. Поэтому введение азид-иона приводит к снижению отношения $k_{рац}/k_e$ иногда даже до нуля (см. табл. 7.13) (отношение k_e/k_c снижается из-за увеличения скорости сольволиза), что определяется взаимодействием фрагментов ионной пары. Таким образом, сольволиз в этом случае протекает по схеме

$$RX \rightleftharpoons R^+X^- \rightleftharpoons R^+\|X^- \rightleftharpoons R^+ + X^- \qquad (23)$$

(каждая стадия: $\downarrow +S$ Продукт; Продукт; Продукт)

Если сомнений в участии ионных пар различного типа в сольволитических процессах S_N1 уже нет, то концепция участия ионных пар в реакциях S_N2 [66] является предметом ожесточенных споров. Согласно этой концепции бимолекулярное нуклеофильное замещение в алкилгалогенидах может протекать не в ходе реакции нуклеофила с ковалентным соединением, а в реакции с контактной ионной парой, образующейся в предравновесной стадии

$$RX \rightleftharpoons R^+X^- \xrightarrow{N^-} RN + X^- \qquad (24)$$

Поскольку возврат из контактной ионной пары происходит с сохранением конфигурации, а предполагаемая нуклеофильная атака — с обращением, стереохимический результат реакции не противоречит такому предположению. Доказательства реализации такого механизма основаны пока на различии в соотношении продуктов конкурентного замещения (например, ROH и RN, если гидролиз происходит в присутствии азид-иона) от соотношения,

предсказываемого механизмом S_N2. Однако трудности, связанные с учетом солевого эффекта, вызываемого NaN_3, делают доказательства такого механизма уязвимыми [63].

7.6. ЭЛЕКТРОФИЛЬНОЕ ПРИСОЕДИНЕНИЕ

Характерной чертой электрофильного присоединения является *транс*-расположение входящих заместителей. Однако такая *транс*-атака предполагает, несомненно, диссоциацию присоединяющегося реагента на ионы, что хорошо подтверждается протеканием сопряженного присоединения:

$$\rangle C{=}C\langle + Br_2 \rightarrow \underset{\pi\text{-комплекс}}{\rangle C{=}C\langle \cdots Br{-}Br} \dashrightarrow \underset{\sigma\text{-комплекс (бромониевый ион)}}{\left(\rangle C{=}C\langle\ \overset{+}{Br}\right) Br^-} \rightarrow \rangle C(Br){-}C(Br)\langle;\ \xrightarrow[-HBr]{HOAc} \rangle C(Br){-}C(OAc)\langle \qquad (25)$$

Однако в неполярных растворителях, когда такая диссоциация затруднена, и реакция протекает с участием ионных пар, наблюдается *цис*-присоединение электрофильного агента. Так, в реакции DBr с *транс*-1-фенилпропеном в CH_2Cl_2 с выходом 85% образуется *цис*-продукт [67]:

$$3DBr + H_3C(H)C{=}C(H)Ph \dashrightarrow H_3C(H)C{=}C(H)Ph\ (\cdots D{-}Br\cdots BrD\cdots DBr) \dashrightarrow H_3C(D)(H)C{-}\overset{+}{C}(H)Ph\ \ {}^{-}Br(BrD)(DBr) \dashrightarrow$$

$$\xrightarrow{k_1} H_3C(D)(H)C{-}C(Br)(H)Ph\ (\sim 85\%) \qquad (26)$$

$$\xrightarrow{k_2} H_3C(D)(H)C{-}\overset{+}{C}(H)Ph\ \ (Br^-\cdots BrD,\ DBr) \dashrightarrow H_3C(D)(H)C{-}C(H)(Br)Ph\ (\sim 15\%)$$

Это означает, что «захлопывание» в ионной паре (k_1) происходит быстрее, чем вращение, т. е. перемещение катиона вокруг аниона, после которого образуется *транс*-продукт (k_2).

Аналогичным образом в реакции HCl с метилфенилацетиленом доминирует *цис*-направление присоединения (83%) [68].

7.7. ПЕРЕНОС ЭЛЕКТРОНА. ОКИСЛЕНИЕ

Многие органические и металлорганические соединения участвуют в реакциях с переносом электрона. Если в качестве донора электрона выступает ионный ассоциат, то перенос электрона неизбежно сопровождается согласованным переносом катиона. Перемещение такого заряженного спутника электрона, способного взаимодействовать с окружающими его молекулами, не может не сказаться на скорости и механизме процесса. Здесь мы ограничимся рассмотрением процессов переноса электрона, в которых донорами являются щелочные производные карбанионов и анион-радикалов, представляющие собой прекрасные объекты для исследования.

Одной из наиболее изученных реакций анион-радикалов является реакция переноса электрона между анион-радикальной солью и исходным углеводородом, из которого получен анион-радикал:

$$A\overset{-}{\cdot}M^+ + A \xrightarrow{k} A + A\overset{-}{\cdot}M^+ \qquad (27)$$

Перенос электрона со свободных анионов является процессом, контролируемым диффузией. В растворителях эфирного типа бимолекулярная константа скорости при температурах, близких к комнатной, превышает 10^9 л/(моль·с) [69]. В системе, содержащей контактные ионные пары, перенос электрона протекает значительно медленнее (табл. 7.14). Объяснить это нетрудно. Если при переносе электрона от свободного аниона окружающая его сольватная оболочка должна разрушиться, а затем возникнуть вокруг нового аниона, то при переносе от контактной ионной пары кроме пересольватации аниона должна происходить и пересольватация катиона. Последний процесс является причиной более низкой реакционной способности контактных ионных пар.

Кроме того, реакционная способность контактной ионной пары тем выше, чем меньше меняется сольватная оболочка катиона, т. е. чем хуже он сольватируется молекулами растворителя. А именно это и происходит с увеличением радиуса щелочного катиона (см. табл. 7.14). Неудивительно с этой точки зрения, что сольватно-разделенные ионные пары, катион которых в ходе переноса практически не меняет свою сольватную оболочку, реагируют почти так же быстро, как и свободный анион.

В качестве акцептора электрона помимо ароматических углеводородов могут выступать и другие соединения. Реакция натрийнафталина и натрийбифенила с алкилгалогенидами также характеризуется большим различием в реакционной способности анионов и контактных ионных пар. В случае *н*-бутилиодида и *н*-бутилбромида $k_{п}/k_{и.п}$ достигает двух порядков [73].

Таблица 7.14. Кинетические параметры реакции переноса электрона (27) при 25 °С

А	М	Растворитель	Тип ионной частицы*	$k \cdot 10^{-7}$, л (моль·с)	Литература
Нафталин	K	ТГФ	Свободный анион	300	[69]
	Na	ТГФ	СРИП	170	[70]
	Na	ТГФ	КИП	1,3	[70]
	K	ТГФ	КИП	3,2	[70]
	Cs	ТГФ	КИП	8,4	[70]
Антрацен	Na	ДМЭ	СРИП	120	[71]
	Na	МТГФ	КИП	1,0	[71]
Тетрацианоэтилен	Li	ТГФ	СРИП	46	[72]
	Na	ТГФ	КИП	5	[72]

* СРИП — сольватно-разделенная ионная пара; КИП — контактная ионная пара.

Помимо свободных анионов и ионных пар в реакциях переноса электрона могут участвовать [74] и ионные тройники. Тогда перенос электрона сопровождается согласованным переносом двух катионов.

Если в реакции переноса электрона участвуют и контактные, и сольватно-разделенные ионные пары, то по причинам, изложенным в разд. 7.3, может иметь место отрицательная энергия активации [73].

Диспропорционирование (28) анион-радикалов представляет собой реакцию переноса электрона, приводящую к образованию дианионов:

$$2A\overset{-}{\cdot}M^+ \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} A^{2-}2M^+ + A \qquad (28)$$

Константа равновесия такого процесса в значительной степени зависит [75—82] от типа ионной части $A\overset{-}{\cdot}M^+$ и сольватации реагентов. Для того чтобы понять, как влияет ионная ассоциация на кинетику и термодинамику этого процесса, необходимо рассмотреть, каким образом он протекает. Для переноса электрона с одной молекулы анион-радикала на другую эти одноименно заряженные частицы должны сблизиться. Естественно, что их сближению мешает электростатическое отталкивание, поэтому свободные анион-радикалы практически не диспропорционируют [75], если только при переносе электрона не меняется благоприятным образом геометрия восстанавливаемых частиц, как это происходит в случае анион-радикалов тетрафенилэтилена [76] или циклооктатетраена [77]. Электростатика является причиной эндотермичности диспропорционирования [76].

Если диспропорционирует ионная пара, то вслед за электроном переносится и катион. При этом его сольватная оболочка может

Таблица 7.15. Константы равновесия диспропорционирования (28) анион-радикалов тетрацена в ТГФ при 20 °С [75]

Растворитель	M	K_1	Растворитель	M	K_1
ТГФ	Li	$5{,}8\cdot 11^{-9}$	Диоксан	Li	$6{,}6\cdot 10^{-2}$
	Na	$1{,}0\cdot 10^{-5}$		Na	$6{,}5\cdot 10^{-2}$
	K	$4{,}6\cdot 10^{-6}$		K	$1{,}1\cdot 10^{-2}$
	Cs	$3{,}2\cdot 10^{-6}$		Cs	$6{,}5\cdot 10^{-3}$

значительно измениться. Более сильное кулоновское взаимодействие катиона с дианионом, несущим удвоенный заряд по сравнению с анион-радикалом, приводит к тому, что в общем случае дианионы образуют более тесные ионные агрегаты [75], что высвобождает часть молекул растворителя из первичной сольватной оболочки катиона. В результате диспропорционирование сопровождается ростом энтропии [76], который по существу и представляет собой движущую силу этого процесса в сольватирующих средах в случае ионных пар.

При диспропорционировании анион-радикалов тетрацена в ТГФ [75] в наименьшей степени сдвинуто вправо равновесие соли с хорошо сольватируемым катионом лития (табл. 7.15), поскольку его сольватная оболочка меняется мало. Сольватно-разделенная ионная пара натрий-тетрацена переходит при диспропорционировании в контактную ионную пару, и константа равновесия увеличивается на три порядка. Катионы Cs^+ и K^+ сольватируются хуже Na^+, поэтому и константа равновесия больше в последнем случае. В диоксане, который плохо сольватирует щелочные катионы [35], природа ионных пар меняется мало, и главным фактором, влияющим на константы равновесия, является кулоновское взаимодействие дианиона с двумя катионами, которое тем сильнее, чем меньше радиус последних. Поэтому и K_1 растет в ряду $Cs^+ < K^+ < Na^+ < Li^+$ (табл. 7.15).

Аналогичным образом влияет ионная ассоциация на диспропорционирование анион-радикалов других органических соединений [78, 79]. Однако интерпретация наблюдаемых закономерностей далеко не всегда является простой, особенно когда перенос электрона сопровождается структурными изменениями [76, 77] или когда вместо анион-радикальных производных щелочных металлов используются соли с двухзарядным катионом [80]. В последнем случае многое зависит от места нахождения катиона. Многостадийность процесса осложняет также интерпретацию влияния эффектов ионной ассоциации в тех случаях, когда в качестве донора электрона выступают дианионы димеров органических соединений, например 1,1-дифенилэтилена [81].

Реакции окисления карбанионов в не меньшей степени, чем реакции анион-радикалов, зависят от эффектов ионной ассоциации. При окислении молекулярным кислородом щелочных производных 2-фенил-бис(бифенилен)аллил-аниона относительная скорость реакции растет [82] с уменьшением диэлектрической проницаемости и сольватирующей способности растворителя в ряду ДМСО, ДМФА (1) < ДМЭ (~570) < ТГФ ($2{,}1\cdot 10^3$) < МТГФ ($5\cdot 10^4$) < эфир (> 10^5). Наибольшей реакционной способностью в этом случае обладает, вероятно, контактная ионная пара, что может быть связано с участием катиона в стабилизации активированного комплекса. С другой стороны, окисление калиевой соли тритил-аниона ускоряется [83, 84] при переходе к полярным растворителям и в присутствии добавок циклогексил-18-крауна-6, т. е. с увеличением доли свободных анионов, а в реакции кислорода с натриевыми солями 9-замещенных флуоренов [85] отношение $k_и/k_{п.п}$ изменяется в интервале от 0,2 до 20. В последнем случае немаловажную кинетическую роль играет образование промежуточного комплекса между окислителем и окисляемым соединением. Во всяком случае для некоторых систем скорость появления продукта окисления намного ниже скорости расходования карбаниона.

7.8. ПЕРЕНОС ПРОТОНА. РАВНОВЕСНАЯ КИСЛОТНОСТЬ

Реакции переноса протона — столь обширная область органической химии, что в своем кратком обзоре мы в состоянии коснуться лишь некоторых кинетических и механистических аспектов участия ионов и ионных пар в этих процессах. Значительно более подробную и разностороннюю информацию можно получить из литературных источников [86—88]. Объектами нашего внимания будут равновесная кислотность СН-кислот и реакции переноса протона с участием карбанионов и анион-радикалов.

Одним из наиболее распространенных методов определения равновесной (термодинамической) кислотности СН-кислот является метод переметаллирования [86—88], который основан на измерении константы равновесия (29)

$$R_{(1)}H + R^-_{(2)}M^+ \xrightleftharpoons{K_1} R^-_{(1)}M^+ + R_{(2)}H \quad (29)$$

В высокополярном растворителе, в котором щелочные соли $R^-_{(1)}M^+$ и $R^-_{(2)}M^+$ полностью диссоциированы на свободные ионы, дело сводится к определению константы равновесия K_2 реакции перепротонирования

$$R_{(1)}H + R^-_{(2)} \xrightleftharpoons{K_2} R^-_{(1)} + R_{(2)}H \quad (30)$$

которая связана с ΔpK обеих СН-кислот соотношением

$$\lg K_2 = pK_{R(2)H} - pK_{R(1)H} = \Delta pK \quad (31)$$

В этом случае ΔpK правильно отражает относительную силу

$R_{(1)}H$ $R_{(2)}H$. В малополярных средах, где щелочные соли СН-кислот существуют в виде ионных пар, ΔpK зависит от констант диссоциации каждой щелочной соли, $R_{(1)}M^+(K'_д)$ и $R'_д M^+(K''_д)$:

$$\lg K_1 = \Delta pK + \lg (K'_д/K''_д) \qquad (32)$$

Таким образом, если основываться на измерении K_1, то истинное представление об относительной кислотности можно получить, когда известны константы диссоциации или когда $K'_д \approx K''_д$. В противном случае на шкалу pK накладываются эффекты ионной ассоциации, которые могут варьировать от растворителя к растворителю или при изменении катиона M^+. Более того, измеряемая величина ΔpK зависит от типа ионных пар $R^-_{(1)}M^+$ и $R^-_{(2)}M^+$. В частности, проблема определения ΔpK осложняется, если в растворе присутствуют одновременно и контактные и сольватно-разделенные ионные пары, поскольку измеряемая константа равновесия является составной величиной, включающей константы равновесия взаимоперехода ионных пар [86].

В «ионнопарных» шкалах кислотности, основанных на измерении K_1 в циклогексиламине [86] и ДМЭ [87], pK отдельных СН-кислот имеют различные значения в присутствии Li^+ и Cs^+. Степень этого различия зависит от структуры карбаниона $R^-_{(1)}$, в частности, от локализации заряда в нем в сравнении с локализацией заряда в $R^-_{(2)}$, рассматриваемого в качестве «точки отсчета» ($R_{(2)}H$ — это обычно 9-фенилфлуорен). В случае жирноароматических углеводородов цезиевые соли практически всех этих СН-кислот в циклогексиламине и ДМЭ существуют в виде контактных ионных пар, а литиевые соли — в виде сольватно-разделенных ионных пар, и $pK(Cs^+)$ превышает, как правило, $pK(Li^+)$, но не более, чем на одну единицу. Невелика в этом случае и разность «свободноионной» и «ионно-парной» кислотностей. С другой стороны, анионы СН-кислот, в которых в α-положении относительно места отщепления протона находятся группы CN, C(O)OR, $P(O)R_{(1)}R_{(2)}$, образуют с Li^+ более прочные ионные пары, чем с Cs^+ [87]. В этом случае $pK(Cs^+)$ может превышать $pK(Li^+)$ даже на семь единиц, но зато «ионно-парная» кислотность почти совпадает со «свободноионной» кислотностью.

Такая сильная зависимость протофильности акцептора протона от ионной ассоциации имеет самое непосредственное практическое значение. Например, можно генерировать в эфирах карбанионы трифенилметильного и бензгидрильного рядов под действием гидрида калия [89] и щелочных енолятов [90], если перевести с помощью 18-крауна-6 их контактные ионные пары в сольватно-разделенные.

О сильном влиянии противоиона на протофильность карбанионов и анион-радикалов говорят также результаты исследования кинетики протонирования этих соединений СН- и ОН- кислотами. Если в роли акцептора выступает карбанион, а в роли донора — СН-кислота, то противоион может способствовать и увеличению, и уменьшению протофильности карбаниона. Так, в реакции [91] щелочных производных «живущего» полистирола с трифенилметаном в ТГФ и ДМЭ реакционная способность ионных частиц увеличивается с переходом к менее ассоциированному состоянию: контактная ионная пара < сольватно-разделенная < свободный карбанион. Но уже в реакции [92] щелочных солей флуорена с 1,2-и 3,4-бензфлуореном в ТГФ, ДМЭ и диоксане реакционная способность контактной ионной пары может быть и выше, и ниже реакционной способности сольватно-разделенной ионной пары.

Когда же донорами протонов являются ОН-кислоты, правилом скорее всего является рост реакционной способности ионной частицы с переходом в более ассоциированное состояние. Так обстоит дело при протонировании бензил-аниона и его ионных пар (табл. 7.16) водой и спиртами, анион-радикалов антрацена [95] и нафталина [96] водой. Протофильность же контактных ионных пар анион-радикалов чаще всего выше, чем сольватно-разделенных ионных пар, даже если донорами являются СН-кислоты [87, 97]. Эти данные говорят, несомненно, об активной роли катиона в процессе переноса протона. С одной стороны [96], катион может повышать кислотность донора протона за счет координации с ним в переходном состоянии. С другой стороны [96, 94], переход от делокализованного аниона к аниону с высокой степенью локализации заряда (если донорами являются ОН-кислоты) должен сопровождаться повышением сольватации активированного комплекса или повышением его стабилизации за счет взаимодействия с катионом, результатом чего будет снижение энергии активации реакции в случае ионной пары, что находит экспериментальное подтверждение [96].

Если переход от свободного аниона к контактной ионной паре может приводить к росту протофильности акцептора, то ассоциация ионных пар отрицательно сказывается на реакционной способности акцептора. При металлировании трифенилметана алкил-

Таблица 7.16. Кинетические параметры реакции протонирования [93, 94] бензил-аниона и его ионных пар в ТГФ при 24 °С

Донор	M	$k_и \cdot 10^{-8}$, л/(моль·с)	$k_{и.п} \cdot 10^{-8}$ л/(моль·с)	$k_{и.п}/k_и$
H_2O	Na	0,53	55	104
MeOH	Na	2,3	3,4	1,5
	Na	2,3	58	25
	Bu_4N	2,3	6,0	2,6
EtOH	Na	1,4	37	26
EtOH	Li	1,2	21	17,5
трет-BuOH	Li	0,16	9,7	61
	Na	0,16	13	81
	Bu_4N	0,16	4,6	29

Таблица 7.17. Кинетические параметры реакции алкиллитиевых соединений с трифенилметаном в ТГФ при 25 °С [98]

RLi	Порядок по RLi	Относительная константа скорости при	
		[RLi] = 0,01 моль/л	[RLi] = 0,10 моль/л
Бензиллитий	0,90	150	450
Аллиллитий	1,07	14	90
Фениллитий	0,64	2,8	6,3
Винillлитий	0,24	4,3	4,2
н-Бутиллитий	0,33	20	23
Метиллитий	0,28	1,0	1,0

литиевыми соединениями [98] их реакционная способность определяется не их основностью, но в первую очередь ассоциацией и прочностью агрегатов (табл. 7.17). Увеличение степени ассоциации металлирующего соединения (снижение порядка реакции по нему) приводит практически к монотонному снижению его реакционной способности.

7.9. ДРУГИЕ РЕАКЦИИ

Рост цепи (32) в *катионной полимеризации азотсодержащих гетероциклов* — 1-азобицикло[1, 3, 0] гексана, конидина, хинуклидина и триэтилендиамина — осуществляется [99] с участием свободных ионов и ионных пар. При этом реакционная способ-

$$\sim CH_2CH_2-\overset{+}{N}(X^-)\text{(бицикл)} + N\text{(бицикл)} \dashrightarrow \sim CH_2CH_2-N\text{(цикл)}-CH_2CH_2-\overset{+}{N}(X^-)\text{(бицикл)} \quad (33)$$

ность ионных пар либо сравнима с реакционной способностью свободных анионов, либо превышает ее. Значительные размеры активного центра (четвертичного аммониевого катиона) являются причиной ослабления взаимодействия фрагментов ионной пары, что заметно снижает влияние аниона на электрофильность катиона. С другой стороны, противоион способствует поляризации мономера, как и при полимеризации этиленоксида [47, 50, 51].

При *полимеризации стирола под действием ацетилперхлората* диссоциированная форма активных центров приводит к образованию высокомолекулярного полимера, а ассоциированная — к образованию низкомолекулярного продукта [100]. Ионная ассоциация является также одним из важнейших факторов, определяющих стереорегулярность полистирола [101].

Скорость *реакции алкил-ацильного внедрения*

$$M[RFe(CO)_4] \underset{}{\overset{K_1}{\rightleftarrows}} M[(RCO)Fe(CO)_3] \xrightarrow{L,\,k_2} M[(RCO)Fe(CO)_2L] \quad (34)$$

существенно зависит [102] от размера катиона щелочного металла M и природы среды, в которой проходит процесс. В ТГФ (R-нонил) величина K_1k_2 растет с уменьшением размера катиона в ряду $(Ph_3P)_2^+N$ ($<1{,}5\cdot10^{-4}$) $<Na^+$ ($6{,}5\cdot10^{-2}$) $<Li$ (0,24). В то же время добавки ГМФТА, N-метилпирролидона и дициклогексил-18-крауна-6 резко снижают скорость реакции. Таким образом, очевидно, что ведущая кинетическая роль в этом процессе принадлежит контактной ионной паре. Предполагается, что миграция алкильной группы к карбонильной облегчается координацией катиона с последней, катион также способствует стабилизации избыточного отрицательного заряда, возникающего при миграции:

$$R(OC)Fe^-(CO)(CO)(CO\cdots Na^+) \xrightarrow{L} L-Fe^-(CO)(OC)(CO)-C(=O\cdots Na^+)R \quad (35)$$

Изомеризация бутен-3-илбензола в бутен-1-илбензол под действием *трет*-бутилата калия ускоряется [103] в 135 раз при переходе от ДМЭ, используемого в качестве растворителя, в диметиловый эфир гексаэтиленгликоля. Рост сольватирующей способности глимов по отношению к катиону щелочного металла с увеличением количества оксиэтиленовых звеньев является причиной повышения в реакционной среде доли более активных сольватно-разделенных ионных пар и (или) свободных анионов. В роли сольватирующих агентов, оказывающих ускоряющее влияние на изомеризацию α-метилаллилбензола и бутен-2-илбензола, может выступать полиэфирный «хвост» катализатора изомеризации — $CH_3(OCH_2CH_2)_nO^-K^+$ [104]. Подобная автосольватация основания является также причиной ускорения анионной полимеризации этиленоксида [34].

Перегруппировка щелочных производных 4,4-дифенилпентена-1 приводит [105] либо к производным 5,5-дифенилпентена-1, либо 4-бензил-4-фенилбутена-1:

$$MCH_2CPh_2CH_2CH=CH_2 \begin{cases} \rightarrow CH_2=CHCH_2CH_2CPh_2M \\ \rightarrow PhCH_2CMPhCH_2CH=CH_2 \end{cases} \quad (36)$$

В ионных парах сольватно-разделенного типа (—70 °С, Li^+) протекает аллильная изомеризация, а в контактных ионных парах (Cs^+, K^+) — 1,2-фенильная миграция.

Оксиэтилирование бензойной кислоты в присутствии пиридина протекает через промежуточную стадию образования бензоата пиридиния. Последнее соединение реагирует [106] с фенилглицидиловым эфиром в виде ионов и ионных пар. В нитрометане, бензонитриле, *о*-дихлорбензоле, хлорбензоле и толуоле $k_{и}/k_{и.п}$ составляет соответственно 81, 260, $1{,}1\cdot10^3$, $2{,}8\cdot10^4$ и $8{,}7\cdot10^7$.

При *димеризации* [107] анион-радикалов 1,1-дифенилэтилена в ТГФ константа скорости растет с увеличением размера щелочного катиона, $Li^+(1{,}2\cdot10^8) < Na^+(3{,}5\cdot10^8) < K^+(10\cdot10^8) < Cs^+(30\cdot10^8)$, т. е. при переходе к более тесным ионным парам. Свободные анион-радикалы в этих условиях практически не димеризуются.

* * *

В таком кратком обзоре невозможно рассмотреть все вопросы, связанные с участием ионов и ионных пар, а также ассоциатов ионных пар в органических реакциях. Поэтому мы в первую очередь старались подчеркнуть наиболее характерные моменты, связанные с присутствием противоиона вблизи иона-реагента. В целом роль противоиона может быть и пассивной, и активной. В первом случае он снижает нуклеофильность (или электрофильность) реагента, вследствие электростатического взаимодействия фрагментов ионной пары, или мешает по стерическим причинам реализовать определенные направления атаки. Во втором случае противоион за счет координации с каким-либо фрагментом второго реагента помогает своему противоположно заряженному партнеру или же направляет реакцию по определенному руслу. Знание этих сторон поведения противоиона совершенно необходимо химику-органику, решающему проблемы синтеза органических соединений и использующему для этих целей реагенты, способные существовать в растворе в виде ионных частиц различного типа.

7.10. ЛИТЕРАТУРА

1. Ионы и ионные пары в органических реакциях. М., Мир, 1975. 424 с.
2. **Педерсен К. Д., Френсдорф Х. К.** — Усп. хим., 1973, т. 42, с. 492.
3. **Lehn J. M.** — Struct. Bonding, 1974, v. 16, p. 1.
4. **Fuoss R. M.** — J. Amer. Chem. Soc., 1958, v. 80, p. 5059.
5. **Denison T. J., Ramsey J. B.** — J. Amer. Chem. Soc., 1955, v. 77, p. 2615.
6. **Inami Y. H., Bodenson H. K., Ramsey J. B.** — J. Amer. Chem. Soc., 1961, v. 83, p. 4745.
7. **Гордон Дж.** Органическая химия растворов электролитов. Пер. с англ./Под ред. Белецкой И. П. М., Мир, 1979. 712 с.
8. **Соловьянов А. А., Белецкая И. П.** — Усп. хим., 1978, т. 47, с. 819.
9. **Смид И.** — Усп. хим., 1973, т. 42, с. 799.
10. **Parker A. J.** — Advan. Phys. Org. Chem., 1967, v. 5, p. 173.
11. **Beronius P.** — Acta Chem. Scand., A, 1974, v. 28, p. 77.
12. **Sam D. J., Simmons H. E.** — J. Amer. Chem. Soc., 1974, v. 96, p. 2252.
13. **De la Mare P. B. D., Fowden L.** — J. Chem. Soc., 1955, p. 3200.
14. **Lichtin N. N., Puar M. S., Wasserman B.** — J. Amer. Chem. Soc., 1967, v. 69, p. 6677.
15. **Liotta C. L., Harris H. P.** — J. Amer. Chem. Soc., 1974, v. 96, p. 2250.
16. **Brändsröm A.** — Arkiv kemi, 1957, v. 11, p. 567.
17. **Соловьянов А. А., Демьянов П. И., Белецкая И. П. и др.** — Ж. орг. химии, 1976, т. 12, с. 2287.
18. **Соловьянов А. А. и др.** — Ж. орг. химии, 1976, т. 12, с. 2489.
19. **Bethell D., Fairclough C. S., Wilkinson R. G.** — J. Chem. Soc., Perkin Trans. II, 1975, p. 1090.
20. **Реутов О. А., Курц А. Л.** — Усп. хим., 1977, т. 46, с. 1964.
21. **Jackman L. M., Lange B. C.** — Tetrahedron, 1977, v. 33, p. 2373.
22. **Kurtz A. L., Beletskaya I. P., Macias A. e. a.** — Tetrahedron Lett., 1968, p. 3679.
23. **Chatterjee A. e. a.** — Tetrahedron Lett., 1965, p. 3851.
24. **Курц А. Л., Сакембаева С. М., Белецкая И. П. и др.** — Ж. орг. химии, 1973, т. 9, с. 1579.
25. **Загоревский В. А.** — Ж. общ. химии, 1957, т. 27, с. 3055.
26. **Smith S. G., Milligan D. V.** — J. Amer. Chem. Soc., 1968, v. 83, p. 618.
27. **Kuivilla H. G., Considine J. L., Kennedy D. J.** — J. Amer. Chem. Soc., 1972, v. 94, p. 7206.
28. **Шварц М.** Анионная полимеризация. М., Мир, 1971. 669 с.
29. **Казанский К. С.** В кн.: Итоги науки и техники. Сер. Химия и технология высокомолекулярных соединений, т. 9, М., 1977, с. 37.
30. **Спирин Ю. А., Гантмахер А. Р., Медведев С. С.** — ДАН СССР, 1962, т. 146, с. 368.
31. **Поляков Д. К., Гантмахер А. Р., Медведев С. С.** — Высокомол. соед., 1965, т. 7, с. 182.
32. **Басова Р. В., Гантмахер А. Р., Медведев С. С.** — ДАН СССР, 1966, т. 169, с. 368.
33. **Roovers I. E. L., Bywater S.** — Trans. Faraday Soc., 1966, v. 62, p. 701.
34. **Соловьянов А. А., Казанский К. С.** — Высокомол. соед., А, 1970, т. 12, с. 2144.
35. **Bhattacharyya D. N., Smid J., Szwarc M.** — J. Phys. Chem., 1965, v. 69, p. 624.
36. **Parry A., Roovers J. E. L., Bywater S.** — Macromolecules, 1970, v. 3, p. 335.
37. **Bhattacharyya D. N. e. a.** — J. Phys. Chem., 1965, v. 69, p. 612.
38. **Shimomura T., Smid J., Szwarc M.** — J. Amer. Chem. Soc., 1967, v. 89, p. 5743.
39. **Ise N. e. a.** — Trans. Faraday Soc., 1972, v. 68, p. 51.
40. **Dainton F. S., Harpell G. A., Ivin K. J.** — Europ. Polym. J., 1969, v. 5, p. 395.
41. **Shinohara M., Smid J., Szwarc M.** — J. Amer. Chem. Soc., 1968, v. 90, p. 1968
42. **Levresse B., Franta E., Rempp P.** — Makromol. Chem., 1971, v. 142, p. 111.
43. **Evans A. G., Jones M. L., Rees N. H.** — J. Chem. Soc., Perkin Trans. II, 1972, p. 389.
44. **Hemery P., Boileau S., Sigwalt P.** — Polym. Lett., 1975, v. 13, p. 49.
45. **Boileau S. e. a.** — Europ. Polym. J. 1971, v. 7, p. 953.
46. **Nenna S. Figueruelo J. E.** — Europ. Polym. J., 1975, v. 11, p. 511.
47. **Boileau S. e. a.** — Tetrahedron Lett., 1978, p. 1767.
48. **Соловьянов А. А., Казанский К. С.** — Высокомол. соед., 1972, А, т. 14, с. 1072.
49. **Gee G. e. a.** — J. Chem. Soc., 1959, p. 1338.
50. **Соловьянов А. А., Казанский К. С.** — Высокомол. соед., 1974, А, т. 16, с. 595.
51. **Chang C. J., Kiesel R. F., Hogen-Esch T. E.** — J. Amer. Chem. Soc., 1973, v. 95, p. 6745.
52. **Bartsch R. A. e. a.** — J. Amer. Chem. Soc., 1973, v. 95, p. 6745.
53. **Chiao W. B., Saunders W. H.** — J. Amer. Chem. Soc., 1977, v. 99, p. 6699.
54. **Sicher J.** — Angew. Chem., 1974, v. 84, p. 177.
55. **Zavada J., Svobodova M., Pankova M.** — Tetrahedron Lett., 1972, p. 711.

56. **Borchardt J. K., Swanson J. C., Saunders W. H.** — J. Amer. Chem. Soc., 1974, v. 96, p. 3918.
57. **Baciocchi E., Sebastiani G. V.** — J. Org. Chem., 1979, v. 44, p. 28.
58. **Bartsch R. A., Mintz E. A., Parlman R. M.** — J. Amer. Chem. Soc., 1974, v. 96, p. 4229.
59. **Baciocchi E., Mancini V., Perucci P.** — J. Chem. Soc., Perkin Trans. II, 1975, p. 821.
60. **Cook F. L., Bowers C. W., Liotta C. L.** — J. Org. Chem., 1974, v. 39, p. 3416.
61. **Liotta C. L. e. a.** — Tetrahedron Lett., 1974, p. 2417.
62. **Winstein S., Gall J. S.** — Tetrahedron Lett., 1960, p. 31.
63. **Белецкая И. П.** — Усп. хим., 1975, т. 44, с. 2205.
64. **Goering H. L., Briody R. G., Sandrock G.** — J. Amer. Chem. Soc., 1970, v. 92, p. 7401.
65. **Goering H. L., Hopf H.** — J. Amer. Chem. Soc., 1971, v. 93, p. 1224.
66. **Sneen R. A.** — Acc. Chem. Res., 1973, v. 6, p. 46.
67. **Dewar M. J. S., Fahey R. C.** — J. Amer. Chem. Soc., 1963, v. 85, p. 3645.
68. **Fahey R. C., Lee D. J.** — J. Amer. Chem. Soc., 1968, v. 88, p. 5555.
69. **Wong B. F., Hirota N.** — J. Amer. Chem. Soc., 1972, v. 94, p. 4419.
70. **Hirota N., Carraway R., Schook W.** — J. Amer. Chem. Soc., 1968, v. 90, p. 3611.
71. **Hirota N.** — J. Phys. Chem., 1967, v. 71, p. 127.
72. **Phillips W. D., Rowell J. C., Weissman S. I.** — J. Chem. Phys., 1960, v. 33, p. 626.
73. **Bockrath B., Dorfman L. M.** — J. Phys. Chem., 1973, v. 77, p. 2618.
74. **Adams R. F., Staples T. L., Szwarc M.** — Chem. Phys. Lett., 1970, v. 5, p. 474.
75. **Levin G., Szwarc M.** — J. Amer. Chem. Soc., 1976, v. 98, p. 4211.
76. **Roberts R. C., Szwarc M.** — J. Amer. Chem. Soc., 1965, v. 87, p. 5542.
77. **Stevenson G. R., Concepcion J. G., Echegoyen L.** — J. Amer. Chem. Soc., 1974, v. 96, p. 5452.
78. **Szwarc M. e. a.** — J. Phys. Chem., 1965, v. 69, p. 628.
79. **Rainis A., Szwarc M.** — J. Amer. Chem. Soc., 1974, v. 96, p. 3008.
80. **De Groof B., Levin G., Szwarc M.** — J. Amer. Chem. Soc., 1977, v. 99, p. 474.
81. **Szwarc M. e. a.** — J. Amer. Chem. Soc., 1977, v. 99, p. 4608.
82. **Pacifici J. G., Garst J. E., Janzen E. G.** — J. Amer. Chem. Soc., 1965, v. 87, p. 3014.
83. **Russell G. A., Bemis A. G.** — J. Amer. Chem. Soc., 1966, v. 88, p. 5491.
84. **Gurtrie R. D., Weissman A. G.** — J. Amer. Chem. Soc., 1974, v. 96, p. 6955.
85. **Bethell D., Fairclough C. S., Talbot R. J. E.** — J. Chem. Soc., Perkin Trans. II, 1976, p. 55.
86. **Szwarc M., Streitwieser A., Mowwery P. C.** — In: Ions and Ion Pairs in Organic Reactions, V. 2, p. 151, ed. Szwarc M., Wiley-Interscience, New York, 1974.
87. **Петров Э. С.** Докт. дисс. НИИФХИ, 1978.
88. **Реутов О. А., Бутин К. П., Белецкая И. П.** — Усп. хим., 1974, т. 43, с. 35.
89. **Bancel E., Menon B.** — J. Amer. Chem. Soc., 1977, v. 99, p. 4457.
90. **Pierre J.-L., le Goaller R., Handell H.** — J. Amer. Chem. Soc., 1978, v. 100, p. 8021.
91. **Chan L. L., Smid J.** — J. Phys. Chem., 1972, v. 76, p. 695.
92. **Chan L. L., Smid J.** — J. Amer. Chem. Soc., 1967, v. 89, p. 2764.
93. **Bockrath B., Dorfman L. M.** — J. Amer. Chem. Soc., 1974, v. 96, p. 5708.
94. **Bockrath B., Dorfman L. M.** — J. Amer. Chem. Soc., 1975, v. 97, p. 3307.
95. **Bank S., Bockrath B.** — J. Amer. Chem. Soc., 1972, v. 94, p. 6076; **Munnich E. R. e. a.** — J. Amer. Soc., 1973, v. 95, p. 1061.
96. **Bank S., Bockrath B.** — J. Amer. Chem. Soc., 1971, v. 93, p. 430.
97. **Петров Э. С., Терехова М. И., Шатенштейн А. И.** — ДАН СССР, 1970, т. 192, с. 1053.
98. **West P., Waak R., Purmort J. I.** — J. Amer. Chem. Soc., 1970, v. 92, p. 840.
99. **Развадовский Е. Ф., Некрасов А. В., Ениколопян Н. С.** — ДАН СССР, 1971, т. 198, с. 157.
100. **Higashimura T.** — J. Amer. Chem. Soc. Polym. Prepr., 1979, v. 20, p. 161.
101. **Uryu T. e. a.** — J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed., 1976, v. 14, p. 3035.
102. **Collman J. P., Cawse J. H., Brauman J. I.** — J. Amer. Chem. Soc., 1972, v. 94, p. 5905.
103. **Ugelstad J., Rokstad O. A.** — Acta Chem. Scand., 1964, v. 18, p. 474.
104. **Rokstad O. A., Ugelstad J., Lid H.** — Acta Chem. Scand., 1969, v. 23, p. 782.
105. **Grovenstein E., Cottingham A. B.** — J. Amer. Chem. Soc., 1977, v. 99, p. 1881.
106. **Tanaka Y., Okada A., Suzuki M.** — Canad. J. Chem., 1970, v. 48, p. 3258.
107. **Wang H. C., Levin G., Szwarc M.** — J. Amer. Chem. Soc., 1978, v. 100, p. 6137.

EFFECTS OF ION ASSOCIATION IN ORGANIC CHEMISTRY

A. A. Solov'yanov and I. P. Beletskaya

Summary

The mechanisms of reactions involving alcali salts of organic compounds are known to be sensitive to the type of alcali cation, temperature, the nature of the solvent and the presence of ion-coordinating additivities. This can usually be attributed to variety of ionic and solvation states in which the reacting species can exist. The effects of ion association on the rates and the mechanisms of nucleofilic and electrofilic substitutions and additions, proton and electron transfers, and eliminations are considered.

derevyaha